• العلوم الأساسية

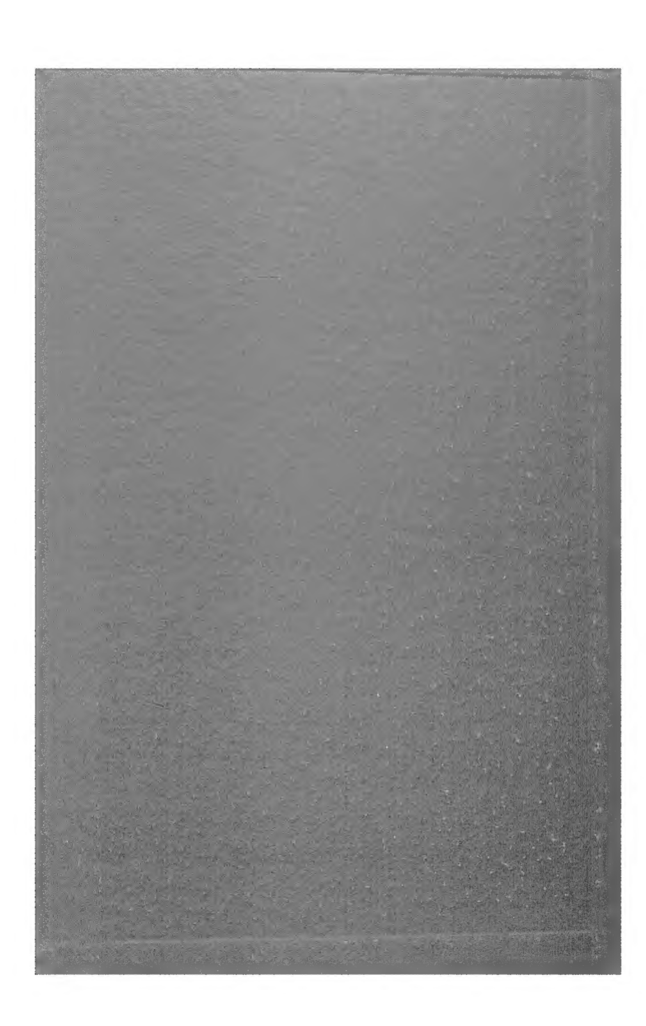
أساسيات الكيمياء الفيزيائية

د. حسن أحمد شحاتة • د. محمد فكرى الهادى





مكتبة الدار العربية للكتاب





أساسيات
الكيمياء الفيزيائية

مكتبة الدار العربية للكتاب • دار نهضة مصر

أساسيات
الكيمياء الفيزيائية

د. حسن أحمد شحاتة ◆ د. محمد فكرى الهادى

مكتبة الدار العربية للكتاب

الإدارة العامة:

16 شارع عبد الخالق ثروت – القاهرة

ص. ب: 2022 – برقيًا : دار شادو – القاهرة

تليفون وفاكس : 3936743

E-mail: info@almasriah.com

www. almasriah.com

شركة نهضة مصر للطباعة والنشر والتوزيع

الإدارة العامة:

21 شارع أحمد عرابى – المهندسين – الجيزة

ص. ب: 20 – إمبابة

تليفون : 3466434 – 3472864

فاكس: 3462576

E-mail: publishing@nahdetmisr.com

رقم الإيداع : 14323 / 2003 – الترقيم الدولى : 0-218-293-977

الطبعة الأولى : ذو القعدة 1423هـ – يناير 2002م

الطبعة الثانية : رمضان 1425هـ – أكتوبر 2004م

الغلاف والتصميم: محمد حجى

إهداء

إلى كل طالب علم فى أى مكان

إلى كل طالب عربى يدرس الكيمياء

نهدى إليه هذا المرجع

فى الكيمياء الفيزيائية

داعين الله - عز وجل

أن يكون فيه العون

والوسيلة ..

لتخريج جيل من العلماء

فى كافة المواقع .

المؤلفـــان

بسم الله الرحمن الرحيم

◆ لماذا هذه السلسلة ◆

لقد كانت هناك دوافع كبيرة وكثيرة تدفعنا إلى إصدار هذه السلسلة عن العلوم الأساسية فى : علم الكيمياء – علم الفيزياء – علم الرياضيات – علم النبات – علم الحيوان – علم الجيولوجيا، باللغة العربية ، دوافع تجاوزت بكثير تلك المصاعب الجسام التى عانينا بعضاً منها ، ولازلنا نعانى بعضها الآخر .. تلك المتاعب التى تفرضها طبيعة إصدار مثل هذه الأعمال الضخمة المتشعبة الإنتاج ... الباهظة التكاليف ... الرفيعة المستوى والمتميزة .. والتى استلزمت التعاون الوثيق بين مكتبة الدار العربية للكتاب بماديها من سبق وتميز فى دنيا النشر ودار نهضة مصر للطباعة والنشر والتوزيع ، بما لها من باع طويل واقتدار فى مجال النشر الإلكترونى بكل تقنياته ومستحدثاته.

وقد تمثلت الإجابة عن السؤال الذى يخطر ببال الجميع : زملاء فى ميدان النشر ... مؤلفين يشاركوننا المسيرة ... قراء نعتز بتواصلهم معنا ، فى كل مانقدمه لهم من إصدارات جديدة بعقولهم ... فى المحاور التالية :

* الإيمان العميق بالدور الحيوى الذى تسهم به هذ العلوم الأساسية فى إحداث نهضة علمية لأمتنا العربية ، التى أصبحت فى أشد الحاجة لتحقيق طفرة علمية ؛ كى تلحق بالدول المتقدمة ، التى أخذت من الحضارة العربية والإسلامية العلوم الأساسية ونهضت بها ، وتأخرنا نحن عنها ؛ نتيجة ذلك الفقر الشديد الذى تعانى منه المكتبة العربية فى نشر العلوم الأساسية باللغة العربية ... دون أن ينسحب ذلك على دعوة إلى إهمال اللغة الأصلية التى تصدر بها هذ العلوم ، لما فى ذلك من دعوة إلى الانغلاق والتقوقع ، لاتليق مطلقاً ، بطلاب علم ومعرفة ، تتجدد أبعادهما فى كل لحظة نعيشها .. وتتوالى انشطاراتهما فى كل ثانية من حولنا .
* إن إصدار هذه السلسلة باللغة العربية ، بعد إسناد مسئولية هذه الإصدارات العلمية الراقية المستوى إلى كبار الأساتذة الأجلاء ، المشهود لهم بالمكانة العلمية والخبرة الأكاديمية ، التى حرصنا – كل الحرص – على أن تتضمن هذه المسئولية وجود هيئة استشارية ، على أعلى مستوى ، ترشح أكثر من أستاذ فى التخصص الواحد ، وتقوم بتحكيم المادة العلمية ، وإجازة مايتفق منها وقواعد النشر ، مع القيام بكل أعمال التنسيق والمتابعة ... إن الاحتكام إلى هذه المنظومة بكل تشابكاتها وأبعادها ليضمن للقارئ – المتخصص وغير المتخصص – مادة رفيعة المستوى ، وتواصلاً مع أحدث ماوصل إليه كل علم من العلوم ، التى تتضمنها إصدارات هذه السلسلة ، لتكمل مسيرة من سبقونا فى نشر هذه العلوم الأساسية باللغة العربية ، الأمر الذى يضمن المواكبة لكل دقائق مستحدثة ونظريات مستجدة فى هذه العلوم .
* إن توجيه إصدارات هذه السلسلة إلى طلاب الجامعات والمعاهد بمصر وكافة البلدان العربية ، الذين يدرسون بكليات العلوم والتربية والزراعة والفرق الأولى والإعدادية بكليات الطب وطب

الأسنان والصيدلة ... ذلك التوجيه المسبق بالحرص على ضرورة أن تغطى كل إصدارة جميع المفردات والعناوين والموضوعات التى يمكن أن تخاطب اهتمام أى طالب جامعى ، بأسلوب علمى دقيق ولغة سليمة ... ليضمن استفادة الطلاب – على اختلاف دراساتهم أو جنسياتهم – الكاملة من الإصدارة ... كل ذلك فى إشارة واضحة إلى ما انتوينا تحقيقه من البداية : العمل على تكوين الطالب الباحث ، القادر على نهل المعرفة من منابعها ومصادرها الحقيقية دون تشويه أو تزيد .

* لقد حرصنا على أن تتضمن كل إصدارة من هذه السلسلة :

– جزءاً خاصاً بالمسائل والتمارين المحلولة فى نهاية كل فصل أو باب ، كلما كان ذلك ممكناً وضرورياً .

– جزءاً خاصاً بالأسئلة العامة والمسائل غير المحلولة فى نهاية كل فصل أو باب ؛ حتى يتمكن الطالب من أن يقيم مدى تحصيله .

– تثبيت الكتاب بالملاحق والجداول الخاصة .

– الإشارة إلى الكتب والمراجع ، التى يمكن الدارس أن يرجع إليها ؛ للمزيد من الإطلاع .

– تزويد الأشكال والرسومات بالإيضاحات اللازمة .

– ضرورة ذكر المراجع والمصادر العربية والأجنبية التى تمت الاستعانة بها ، مع ضرورة توضيح ذلك فى النص والهوامش .

وضرورة وجود ملحق كامل للمصطلحات التى تتناولها الإصدارة ، باللغتين العربية والإنجليزية .

... كل هذا الحرص ليدل – بشكل واضح – على رغبتنا فى أن نصل بالعمل إلى أعلى مستوياته؛ لتتحقق لطالبنا الجامعى الأدوات والوسائل ، التى تعده خير إعداد لمواصلة رحلة البحث والعطاء ، والقدرة على التواصل مع تلك التظاهرات العلمية المتتابعة ، المضطردة ، والآخذة فى النمو والتسارع .

* مجاراة أحدث تقنيات العصر ، فى القيام بإصدار «C.D» ملحقة بكل مايصدر بهذه السلسلة من مؤلفات ، تتيح للطالب فى الوقت نفسه أن يرى مادة الكتاب ونظرياته ومايعرض من علوم ومعارف متجسدة أمامه ... يسمعها ويراها ويتابعها فى شكل حى ، وتمنحه الفرصة لأن يقف على مستوى أدائه وتحصيله من خلال تقييمه الذاتى لتحصيله ، مما يخلق لديه فرصة رائعة لأن يتفوق فى هذا الفرع من العلم ؛ نتيجة سرعة الاستيعاب والفهم الدقيق بمكونات كل جزء من أجزاء الإصدارة...

* ... وفى النهاية ... نصل إلى ذلك المحور ، الذى يحدونا دائماً فى كل أعمالنا ، ألا وهو مسئوليتنا نحو قارتنا ومصرنا وأمتنا العربية بأسرها ... ولغتنا الأصيلة الغالية ... التى ندعو الله أن يحفظها دائماً لغة للعلم والحضارة والعطاء .... فقد كنا سادة لحضارة بنى الإنسان ... ولا نظن أن العودة إلى تلك المكانة مستحيلة ....

والله ولى التوفيق .....

الناشران

◆ تقـــديم ◆

يسرنا أن نقدم لأبنائنا ، طلاب الجامعة فى مصرنا والوطن العربى بأسره ، هذه الإصدارة الأولى من «سلسلة العلوم الأساسية» ، والتى تأتى ثمرة جهد خلاق مبدع، تقوم به كل من «مكتبة الدار العربية للكتاب» ، و«دار نهضة مصر للطباعة والنشر والتوزيع» ، بهدف توفير مرجع علمى رفيع المستوى باللغة العربية ، بأسلوب علمى سهل وشيق ، يتسم بملاءمة العرض وحسن التبويب .....

والكتاب يحتوى على شرح واف لأساسيات الكيمياء الفيزيائية ، يتناول جميع فروعها ، بدءاً من الاتزان الكيميائى والاتزان الأيونى ، والديناميكا الحرارية ، والكيمياء الحرارية ، ومروراً بالمحاليل وخواصها المترابطة وحركية وميكانيكية التفاعلات الكيميائية ، وانتهاءً بالكيمياء الكهربية والظاهرة السطحية والمحاليل الغروية وقاعدة الصنف والكيمياء الضوئية ... كل ذلك من خلال اثنى عشر فصلاً ، تشكل بنية هذا الكتاب...

ومما لاشك فيه أن محتوى كهذا يجعل الكتاب مرجعًا علميًا مهمًا ، كمدخل لا غنى عنه ، فى علم الكيمياء الفيزيائية ... كما يجعله إثراءً للمكتبة العربية فى هذا الفرع من الكيمياء ؛ إذ إنه يتيح الفرصة للطلاب ، دارسى الكيمياء – على اختلاف تخصصاتهم – فى أن يجدوا مرجعًا جيد المستوى .

والكتاب – فى ثنايا ذلك – يحفل بأهم الأساسيات والاستخدامات والتعاريف المهمة لهذا العلم ؛ إذ يتضمن شرحاً وافياً لكل النظريات المتعلقة بكل موضوع من موضوعاته ، كما يحتوى على عدد وفير من الأشكال والرسوم التوضيحية التى تساعد على فهم الموضوع ، مدعمة بعديد من الأمثلة والمسائل المحلولة والأسئلة العامة عقب نهاية كل موضوع ... إضافة إلى وجود مسرد بالمفردات ، التى وردت عبر فصول الكتاب ، باللغتين الإنجليزية والعربية ... ويتوج كل هذا الجهد الخلاق بـ (CD) ، تجعل الطالب قادراً على أن يرى موضوعات الكتاب ، متجسدة أمامه ، فى مزيد من التلقى والاستيعاب ، والإثراء لمسائل وأسئلة الكتاب .

وإننا إذ نقدم كتابنا هذا لطلابنا وباحثينا ... إنما يحدونا أمل عظيم فى أن نكون قد وفقنا فى الإسهام فى تعويض بعض من نقص شديد ، تعانى منه مكتبتنا العربية ، فى تأليف العلوم الأساسية ، التى لاغنى عنها ، باللغة العربية ...

والله من وراء القصد

الهيئة الاستشارية – علم الكيمياء

أ. د. سيد ثابت عبدالرحيم – أ. د. حسن أحمد شحاتة

مقـــدمة

الحمد لله الذى علم بالقلم ، علم الإنسان مالم يعلم . والصــلاة والسلام عـلى سـيدنا محمد النبى الأمى الذى علم البشرية جمعاء ، وعلى آله وصحبه وسلم . وبعد ...

فإنه يسرنا أن نقدم هذا الكتاب فى الكيمياء الفيزيائية إلى المكتبة العربية ، وأن نضعه بين أيدى دارسى الكيمياء فى كل مكان من وطننا العربى الكبير ؛ بغية المشاركة فى تسهيل تدريس العلوم باللغة العربية ، وتوفير المراجع اللازمة لتحقيق هذا الهدف النبيل ، والذى نسعى إليه لوضع اللبنة الحقيقية نحو تأهيل جيل من العلماء يحقق للأمة العربية أمجادها .

ويعد علم الكيمياء الفيزيائية أحد فروع الكيمياء المهمة ، والذى يهتم بدراسة عديد من النظريات والقوانين ، والتى تحكم وتفسر عديدا من التغيرات الفيزيائية والظواهر الطبيعية .

ويتضمن هذا الكتاب شرحا وافيا لموضوعات : الاتزان الكيميائى ، والاتزان الأيونى ، والكيمياء الحرارية ، والديناميكا الحرارية ، والمحاليل ، والخواص المترابطة للمحاليل المخففة ، والكيمياء الحركية ، والكيمياء الكهربية ، والكيمياء الضوئية ، والسطوح والمحاليل الغروية (الغروانيات) ، وقاعدة الصنف .

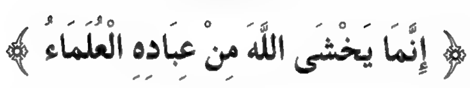
وقد راعينا أن يكون الشرح مدعمًا بالأمثلة ، التى توضح المعنى المقصود وتؤكده، وكذلك بعديد من المسائل المحلولة ، التى تساعد الطالب على تفهم القوانين وتطبيقاتها . وحرصنا على تقديم مجموعة من الأسئلة والمسائل على كل فصل ؛ بهدف مساعدة الطالب فى تقييم نفسه بنفسه ، وحتى يجد الطالب الفرصة لاختبار قدراته فى ما تم دراسته وتحصيله

وأخيرا ندعو الله سبحانه وتعالى أن يكون هذا الكتاب عونا لكل طالب علم ، وأن نكون قد وفقنا إلى تقديم مرجع باللغة العربية فى أحد العلوم المهمة ، وهو علم الكيمياء الفيزيائية ، يسهم فى تعويض بعض جوانب النقص فى المكتبة العلمية العربية .

والله ولى التوفيق ،

المؤلفـــان

بسم الله الرحمن الرحيم



صدق الله العظيم

(فاطر ٢٨)

المحتويات

الفصل الأول

الاتـــزان الكيمـــيائى

- التفاعلات الكيميائية
- التفاعلات الانعكاسية والاتزان الكيميائى
- حالة الاتزان الكيميائى
- قانون فعل الكتلة- وثابت الاتزان الكيميائى
- ثابت الإتـزان بدلالة التــركــيــز (K_C) وبدلالة الضغط (K_p)
- طبيعة العلاقة بين K_C & K_p
- مدلولات حالة الاتزان الكيميائى
- الاستدلال على اتجاه التفاعل
- مبدأ لوشاتيليه
- تأثير كل من التركيز والضغط ودرجة الحرارة على حالة الاتزان
- تأثير العوامل الحفازة على حالة الاتزان

التفاعلات الكيميائية :

يهتم الكيميائيون بدراسة عديد من التفاعلات الكيميائية ، التي تخدم كثيراً من مجالات التطبيق ، وبخاصة الصناعية . ويحدث التفاعل الكيميائي بين بعض المواد التي تخلط مع بعضها (المواد المتفاعلة) . وعند توافر ظروف معينة تختفي هذه المواد، وتتكون مواد جديدة تسمى بالمواد الناتجة .

وتقسم التفاعلات الكيميائية – حسب اتجاه التفاعل – إلى قسمين، وهما :

أ – تفاعلات غير انعكاسية (ذات اتجاه واحد) :

وهي تلك التفاعلات التي تتم بين المواد المتفاعلة عند ظروف معينة ، حيث تختفي هذه المواد وتتكون مواد جديدة تسمى بالمواد الناتجة ، حيث لايكون لهذه المواد الناتجة – وعند ظروف التفاعل – القدرة على أن تتفاعل مع بعضها (أو تتحلل) لتكون المواد الأصلية (المتفاعلة) ، مرة أخرى ؛ أي إن التفاعل يسير في اتجاه واحد، وهو اتجاه المواد الناتجة . ويرمز لهذه التفاعلات بسهم ذي اتجاه واحد ، تشير رأسه إلى المواد الناتجة ($\longrightarrow$).

ومن أمثلتها :

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)} \qquad (1)$$

$$HCl_{(l)} + Na_2CO_{3\,(s)} \longrightarrow NaCl_{(s)} + H_2O_{(l)} + CO_{2\,(g)} \qquad (2)$$

ب – تفاعلات انعكاسية (تفاعلات ذات اتجاهين) :

وهي تلك التفاعلات التي تتم ، حيث يكون للمواد الناتجة – عند ظروف التفاعل نفسها– المقدرة على أن تتفاعل مع بعضها (أو تتحلل) ؛ لتكون المواد الأصلية (المتفاعلة) مرة أخرى ؛ أي إن التفاعل يسير في اتجاهين (أمامي وخلفي) . ويرمز لهذه التفاعلات بسهمين لهما رأسان متضادان ($\rightleftharpoons$) .

ومن أمثلة هذه التفاعلات :

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,HI_{(g)} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots(3)$$

$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots(4)$$

وتنقسم التفاعلات الانعكاسية إلى نوعين ، هما :

1 ـ التفاعلات الانعكاسية المتجانسة (الاتزانات المتجانسة)

تعرف التفاعلات المتزنة حيث تكون المواد المتفاعلة والناتجة جميعها في طور (صنف) واحد باسم التفاعلات المتجانسة .

ومن أمثلة التفاعلات المتجانسة ما يأتي :

$$(1)\ a - H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)} \qquad \ldots\ldots\ldots(5)$$

$$b - PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots(6)$$

(جميع المواد المتفاعلة والناتجة فى طور واحد ، وهو الحالة الغازية).

$$(2)CH_3COOH_{(l)} + C_2H_5OH_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOH_{5(l)} + H_2O_{(l)} \quad \text{............(7)}$$

(جميع المواد المتفاعلة والناتجة فى طور واحد ، وهو الحالة السائلة).

2 – التفاعلات الانعكاسية غير المتجانسة (الاتزانات غير المتجانسة)

وهى التفاعلات المتزنة حيث تختلف المواد المتفاعلة والمواد الناتجة فى التفاعل بعضها عن بعض فى حالاتها الفيزيائية ؛ أى إن المواد الداخلة والناتجة من التفاعل تكون فى طورين (صنفين) مختلفين أو أكثر.

ومن أمثلة الاتزانات غير المتجانسة ما يأتى

$$(1)\ CaCO_{3(s)} \overset{\Delta H}{\rightleftharpoons} CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \quad \text{...............(8)}$$

(المواد المتفاعلة والناتجة موجودة فى طورين مختلفين ، هما : الحالة الصلبة والحالة الغازية).

$$(2)\ CO_{2(g)} + C_{(s)} \rightleftharpoons 2\,CO_{(g)} \quad \text{...............(9)}$$

$$(3)\ H_2O_{(l)} \overset{\Delta H}{\rightleftharpoons} H_2O_{(g)} \quad \text{...............(10)}$$

التفاعلات الانعكاسية والاتزان الكيميائى

يتفاعل غاز النيتروجين (N_2) مع غاز الهيدروجين (H_2) – عند ظروف مناسبة – لتكوين غاز النوشادر (NH_3) . ويسمى هذا الاتجاه للتفاعل بالتفاعل الأمامى (Forward reaction)، طبقاً للمعادلة :

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow 2NH_{3(g)} \quad \text{...................... (11)}$$

ولكن – وعند ظروف التفاعل نفسها – نجد أن النوشادر المتكونة لديها القدرة على التفكك ؛ لتعطى غازى النيتروجين والهيدروجين (المواد المتفاعلة) مرة أخرى ، طبقاً للمعادلة :

$$2NH_{3(g)} \longrightarrow N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \quad \text{...................... (12)}$$

ويسمى هذا الاتجاه للتفاعل بالتفاعل الخلفى (Backward reaction) ويقال حينئذ : أن هذا التفاعل تفاعل انعكاسى أو تفاعل عكسى (reversible reaction).

ويمكن كتابة المعادلة الكلية للتفاعل بين غازى النيتروجين والهيدروجين على الصورة التالية :

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} \quad \text{...................... (13)}$$

ويدل السهم المزدوج ($\rightleftharpoons$) على أنه يمكن قراءة المعادلة السابقة فى أى من الاتجاهين : الاتجاه الأمامى أو الاتجاه الخلفى .

ويمكن توضيح ما حدث فى التفاعل السابق على النحو التالى :

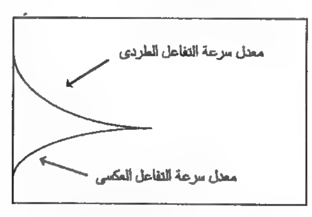
عند خلط غازى النيتروجين والهيدروجين – عند ظروف مناسبة – بهدف تفاعلهما وتكوين غاز النوشادر، حيث تركيزات كل من النيتروجين والهيدروجين– فى البداية – تكون أكبر ما يمكن ، فإن سرعة

تفاعلهما تكون أكبر ما يمكن (سرعة التفاعل الأمامى). ومع مرور الوقت تتناقص تركيزات كل من النيتروجين والهيدروجين ، وتتناقص أيضا سرعة تفاعلهما . وفى الوقت نفسه تتكون النوشادر ويزداد تركيزها ، وعند ظروف التفاعل نفسها ، تتفكك النوشادر (الناتجة) لتكون النيتروجين والهيدروجين (المتفاعلة) ، ويسمى هذا بالتفاعل الخلفى . ونتيجة زيادة تكون النوشادر ، يزداد تركيزها وبالتالى تزداد سرعة التفاعل الخلفى . وهكذا ، نجد أن سرعة التفاعل الأمامى (اتجاه تكوين النوشادر) تتناقص ، بينما تزداد سرعة التفاعل الخلفى (اتجاه تفكك النوشادر المتكونة) ، وهكذا حتى تصل إلى لحظة معينة تتساوى عندها سرعتا التفاعل الأمامى والخلفى . وتسمى هذه الحالة من التفاعل «حالة الاتزان الكيميائى» ، وهى حالة ديناميكية وليست استاتيكية، وعندها يسير التفاعل فى الاتجاهين (الأمامى والخلفى) بالمقدرة والسرعة نفسها [أى إن معدل التكوين يساوى معدل التفكك] .

حالة الاتزان الكيميائى

هى حالة تتميز بها التفاعلات العكسية ، وعندها تتساوى سرعة التفاعل الأمامى مع سرعة التفاعل الخلفى ، حيث تصبح – عندها – تركيزات المواد المتفاعلة والمواد الناتجة ثابتة دون تغير – ويقال إن التفاعل قد اتزن – مالم يحدث أى تغير على الظروف ، التى يتم عندها التفاعل . وقد يبدو عندها وكأن التفاعل الكيميائى قد توقف، ولكن ، هذا غير صحيح ، فالتفاعل الكيميائى مستمر ، ولكن نجد أن معدل التفاعل الأمامى يساوى معدل التفاعل الخلفى ، أى إن معدل تكوين المواد الناتجة يساوى معدل تفكك تلك المواد ، وبالتالى تبقى تركيزات المواد المتفاعلة والناتجة ثابتة دون تغير ، مما يوحى بتوقف التفاعل .

ويوضح شكل (1 –1) رسمًا بيانيًا لنتائج تجربة ، وصل النظام فيها إلى حالة الاتزان بعد فترة زمنية معينة .



شكل (1 – 1) : تغير معدل سرعتى التفاعل الأمامى والخلفى ، والوصول إلى حالة الاتزان الكيميائى لتفاعل .

قانون فعل الكتلة :

لقد وجد بالتجربة أن كل تفاعل مستقل ، تكون له حالة الاتزان النوعية الخاصة به، والتى توجد بها علاقة محددة بين تركيزات المواد المتفاعلة والناتجة. ولتوضيح هذه العلاقة فإننا نعتبر التفاعل بين $H_{2(g)}$ و $I_{2(g)}$ لإنتاج $HI_{(g)}$ ؛ فلقد قام العالمان تيلور وكريست (Taylor and Crist) فى عام 1941 م بعدة تجارب مهمة للتفاعل التالى :

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)} \qquad \text{.......................} (12)$$

وابتدأ التفاعل بتراكيز مختلفة للمتفاعلات والنواتج ، وذلك بتغيير الضغط الجزئى (partial pressure) لكل من المواد المتفاعلة (والموجودة فى الحالة الغازية) . وقد تم الحصول على النتائج المدونة فى الجدول (1-1) ، بعد الوصول إلى حالة الاتزان عند درجة حرارة(698.6 K) .

جدول (1-1) : الضغط الجزئى لبعض الغازات عند نقطة الاتزان .

	الضغط الجزئى عند نقطة الاتزان (جو)		
	$H_{2(g)}$	$I_{2(g)}$	$HI_{(g)}$
1	0.16450	0.09783	0.9447
2	0.25830	0.04229	0.7763
3	0.12740	0.13390	0.9658
4	0.10340	0.17940	1.0129
5	0.02703	0.02745	0.2024
6	0.06443	0.06540	0.4821

وعند أخذ مقسوم تركيز الناتج – عند نقطة الاتزان – على حاصل ضرب تركيز كل من المواد المتفاعلة – عند نقطة الاتزان – فإننا نجد أن ناتج القسمة$\left([HI_{(g)}] / [H_{2(g)}][I_{2(g)}]\right)$، هو مقدار غير ثابت، كما هو واضح من الجدول (1-2) .

ولكن ، وعند قسمة مربع تركيز الناتج (عند نقطة الاتزان) على حاصل ضرب تركيزات المواد المتفاعلة (عند نقطة الاتزان) ، فإننا نجد أن ناتج القسمة$\left([HI_{(g)}]^2 / [H_{2(g)}][I_{2(g)}]\right)$، هو مقدار ثابت ، كما هو واضح من الجدول (1-2) .

جدول (1-2) : ثابت الاتزان عند تركيزات مختلفة .

	$([HI_{(g)}]/[H_{2(g)}][I_{2(g)}])$	$([HI_{(g)}]^2/[H_{2(g)}][I_{2(g)}])$
1	58.70	55.46
2	71.07	55.17
3	56.62	54.67
4	54.60	55.31
5	272.79	55.21
6	144.41	55.16

وعلى ذلك ، فإنه وبالنسبة للتفاعل السابق ، يمكن كتابة معادلة ثابت الاتزان له ، على النحو التالي :

$$K = \frac{[HI_{(g)}]^2}{[H_{2(g)}][I_{2(g)}]} \qquad .... (15)$$

وقيمة هذا الثابت للتفاعل السابق من النتائج التي توجد في الجدول(1-2) ، هي 55.16 . وأن قيمة هذا الثابت ليس لها وحدة (حيث إن الوحدات تلغي بعضها البعض في بسط ومقام معادلة ثابت الاتزان) ، وهذه القيمة هي متوسط النتائج التجريبية عند درجة حرارة 698.6 °K . ومن الملاحظ أن تركيز كل من المتفاعلات والنواتج – عند حالة الاتزان – في معادلة ثابت الاتزان (معادلة رقم 14) قد رفع إلى أس ، يساوي معامل المواد المتفاعلة والناتجة في التفاعل الموزون . وتسمى تركيزات المواد عند حالة الاتزان ، بالتركيزات المتزنة .

ولتوضيح هذه العلاقة ، سوف نعتبر التفاعل المتزن التالي :

$$CO + Cl_2 \rightleftharpoons CO\,Cl_2 \qquad .... (16)$$

ويوضح الجدول (1-3) ، النتائج التي أمكن الحصول عليها بالنسبة لمتوالية من التجارب ، أجريت جميعها عند درجة الحرارة نفسها ، ولكنها تختلف في التركيزات الابتدائية لـ CO و Cl_2 . وأن التركيزات المعطاة بالمول لكل لتر ، هي تلك الموجودة في حالة اتزان (التركيزات المتزنة) . وعلى الرغم من أن التركيزات المتزنة تتغير من تجربة إلى أخرى ، إلا أنه يوجد علاقة وحيدة تصلح لجميع التجارب، وهي : أنه إذا قسم تركيز ($COCl_2$) على حاصل ضرب تركيز (CO) و(Cl_2) ، فإن العدد 0.32 ، هو الذي ينتج في كل مرة ويكون هذا العدد مميزا لهذا التفاعل ، وهو ثابت الاتزان لهذا التفاعل . وهو يختلف فقط مع تغيرات الحرارة . وأينما وجد (CO) و (Cl_2) و($COCl_2$) معًا في حالة اتزان ، فإن التركيزات (لهذه المواد) ، يجب أن تكون ذات قيم تفي بالشرط التالي :

$$\frac{[CO\,Cl_2]}{[CO][Cl_2]} = 0.32 \text{ litre mol}^{-1} \qquad ....(17)$$

جدول (1–3) : قيم ثابت الاتزان عند تركيزات مختلفة ودرجة حرارة ثابتة.

	التركيزات (مول / لتر)			$\frac{[CO\,Cl_2]}{[CO][Cl_2]}$
	CO	Cl_2	$COCl_2$	
1	1.21	0.21	0.79	0.321
2	1.00	1.00	3.10	0.322
3	0.43	0.43	0.57	0.324
4	0.66	1.66	3.34	0.328

ويفرض أنه لدينا التفاعل المتزن التالي : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ حيث d , c , b , a هى أعداد جزيئات الغازات D , C , B , A فإن الكسر $\left(\frac{[C]^c\,[D]^d}{[A]^a\,[B]^b}\right)$ يعرف بتعبير فعل الكتلة، وترمز الأقواس المربعة [ ] إلى التركيزات (بالمول / لتر) ، والأسس عبارة عن القوى التى يجب أن ترفع إليها هذه التركيزات ، وهى تساوى عدد جزيئات المواد المتفاعلة والمواد الناتجة .

وعند كتابة تعبير فعل الكتلة ، فإن تركيزات المواد الموجودة على الجانب الأيمن للمعادلة الكيميائية (المواد الناتجة) توضع فى البسط . وتوضع تركيزات المواد الموجودة على الجانب الأيسر من المعادلة (المواد المتفاعلة) فى المقام .

وعند الاتزان ، فإن تعبير فعل الكتلة يساوى عدديًا القيمة الخاصة بثابت الاتزان (K) :

$$K = \frac{[C]^c\,[D]^d}{[A]^a\,[B]^b} \qquad \text{............ (18)}$$

ويعرف شرط الاتزان هذا بقانون الاتزان الكيميائى ، وينص على : «أنه بالنسبة لنظام عند الاتزان ، فإن تركيزات المواد التى تشترك فى التفاعل ، يجب أن تفى بالشرط المعبر عنه بواسطة ثابت تعبير فعل الكتلة، ولا يوجد تقييد آخر لما يجب أن تكون عليه التركيزات الفردية .

ويقضى قانون «فعل الكتلة» : بإن القوة المؤثرة بين «A» و«B» تكون متناسبة مع الكتل الفعالة لـ «A» و«B» . وبالمثل ، بالنسبة للتفاعل الخلفى ، فإن القوة المؤثرة بين (C) و(D) تكون متناسبة مع الكتل الفعالة من (C) و (D) . وعند الاتزان ، فإن القوة المؤثرة بين (A) و(B) تساوى القوة المؤثرة بين (C) و (D).

ويمكن تعريف قانون فعل الكتلة على النحو التالى : «سرعة التفاعل الكيميائى تتناسب طرديًا مع الكتل الفعالة للمواد المتفاعلة» ؛ أى إن سرعة التفاعل الكيميائى تتناسب طرديًا مع حاصل ضرب تركيزات المواد المتفاعلة ، مرفوعًا لأس عدد جزيئات تلك المواد .

ثابت الاتــزان

نفرض أنه لدينا التفاعل الانعكاسي المتزن التالي :

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \quad \text{.......................} (19)$$

حيث : a , b , c , d تمثل أعداد جزيئات المواد المتفاعلة والناتجة C , D . A , B ، على التوالي.

وبالنسبة للتفاعل الأمامي ، وبتطبيق قانون فعل الكتلة ، نجد أن :

$$r_f \propto [A]^a [B]^b \quad \text{.......................} (20)$$

حيث r_f هي سرعة التفاعل الأمامي .

$$r_f = K_f [A]^a [B]^b \quad \text{.......................} (21)$$

حيث «K_f» هي ثابت تناسب سرعة التفاعل الأمامي

وبالنسبة للتفاعل الخلفي

$$r_b \propto [C]^c [D]^d \quad \text{.....} (22)$$

$$\therefore \quad r_b = K_f [C]^c [D]^d \quad \text{.....} (23)$$

حيث «K_f» هي ثابت تناسب سرعة التفاعل الخلفي .

وعند الاتزان ، فإن :

$$r_f = r_b \quad \text{.....} (24)$$

$$\therefore \quad K_f [A]^a [B]^b = K_b [C]^c [D]^d \quad \text{.....} (25)$$

$$\therefore \quad \frac{K_f}{K_b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{....} (26)$$

وخارج قسمة ثابت سرعة التفاعل الامامي (K_f) ، وثابت سرعة التفاعل الخلفي (K_b) هو مقدار ثابت آخر ، يعرف بـ «ثابت الاتزان» K.

أي إن:

$$K = \frac{K_f}{K_b} \quad \text{..........} (27)$$

$$\therefore K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{..........} (28)$$

حيث «K» ثابت الاتزان

ويعرف ثابت الاتزان «K» بأنه النسبة بين ثابت تناسب سرعة التفاعل الأمامي ، وثابت تناسب سرعة التفاعل الخلفي .

كما أنه يمكن أن يعرف بأنه حاصل ضرب تركيزات المواد الناتجة عند الاتزان مرفوعًا لأس عدد جزيئاتها ، مقسومًا على حاصل ضرب تركيزات المواد المتفاعلة عند الاتزان مرفوعًا لأس عدد جزيئاتها . وفي

هذه الحالة يعرف ثابت الاتزان بأنه «K_c» ؛ أى ثابت الاتزان معبراً عنه بالتركيزات .

ففى حالة التفاعلات التى تتم بين المواد الصلبة أو محاليلها ، فإنه يعبر عن تلك المواد بتركيزاتها . ويعرف ثابت الاتزان فى هذه الحالة بأنه ثابت الاتزان ، معبراً عنه بالتركيزات ، ويرمز له بالرمز K_c .

وهكذا ، وبالنسبة للتفاعل السابق، فإن :

$$K_c = \frac{[C]^c\,[D]^d}{[A]^a\,[B]^b} \qquad \text{.............. (29)}$$

أما فى حالة التفاعلات الغازية ، فإنه يعبر عن المواد المتفاعلة والناتجة بضغوطها الجزئية ، ويعرف ثابت الاتزان فى هذه الحالة بأنه ثابت الاتزان معبراً عنه بالضغوط الجزئية عند حالة الاتزان ، ويرمز له بالرمز K_p

$$K_p = \frac{P_C^c\,.\,P_D^d}{P_A^a\,.\,P_B^b} \qquad \text{.............. (30)}$$

ففى حالة التكسير الحرارى لكربونات الكالسيوم ، فإن :

$$CaCO_{3(s)} \xrightarrow{\Delta H} CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad \text{.............. (31)}$$

فأن ثابت الاتزان للتفاعل السابق ، يعبر عنه بالضغط الجزئى لغاز ثانى أكسيد الكربون :

$$K_p = P_{CO_2} \qquad \text{.............. (32)}$$

العلاقة بين ثابتى الاتزان K_p , K_c

هناك علاقة تربط بين ثابت الاتزان المعبر عنه بالضغط «K_p» ، وثابت الاتزان المعبر عنه بالتركيز «» ، ويمكن استنباط هذه العلاقة باتباع الخطوات التالية :

نفرض أنه لدينا التفاعل المتزن التالى :

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \qquad \text{.............. (33)}$$

حيث إن a , b , c , d هى أعداد جزيئات المواد : A , B , C , D ، وأن هذه المواد جميعها موجودة فى الحالة الغازية .

ويمكن التعبير عن ثابت الاتزان لهذا التفاعل بالثابت «K_p» حيث إن K_p تكون له القيمة التالية :

$$K_p = \frac{P_C^c\,.\,P_D^d}{P_A^a\,.\,P_B^b} \qquad \text{.............. (34)}$$

وبفرض أن هذه الغازات تسلك مسلك الغاز المثالى ، فإنه فى هذه الحالة يمكن تطبيق المعادلة العامة للغازات على النحو التالى :

$$PV = nRT \qquad \text{.............. (35)}$$

$$\therefore P = \frac{n}{V} RT \qquad \text{.............. (36)}$$

حيث $\left(\frac{n}{v}\right)$ تعبر عن التركيز (بالمول لكل لتر) ، ويمكن التعبير عن التركيز بالأقواس المربعة [ ] ،

حيث تأخذ المعادلة السابقة الشكل التالي :

$$\therefore P = [\ ]RT \qquad \text{.............. (37)}$$

وبتطبيق العلاقة السابقة على غازات التفاعل السابق ، فإن :

$$P_A = [A]\,RT\ , P_B = [B]\,RT\ ,\ P_C = [C]\,RT\ , P_D = [D]\,RT \qquad \text{.............. (38)}$$

وبرفع القيم السابقة لأعداد الجزيئات ، نحصل على قيم شبيهة بتلك الموجودة بالمعادلة (23) :

$$P_A^a = [A]^a(RT)^a\ , P_B^b = [B]^b(RT)^b\ ,$$
$$P_C^c = [C]^c(RT)^c\ , P_D^d = [D]^d(RT)^d \qquad \text{.............. (39)}$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في نظائرها في المعادلة (34):

$$K_p = \frac{[C]^c(RT)^c\ .\ [D]^d(RT)^d}{[A]^a(RT)^a\ .\ [B]^b(RT)^b} \qquad \text{..............(40)}$$

وبإعادة ترتيب هذه المعادلة ، نحصل على :

$$K_p = \frac{[C]^c[D]^d\ .\ (RT)^c(RT)^d}{[A]^a[B]^b\ .\ (RT)^a(RT)^b} \qquad \text{.............. (41)}$$

$$K_p = \frac{[C]^c[D]^d\ (RT)^{c+d}}{[A]^a[B]^b\ (RT)^{a+b}} \qquad \text{.............. (42)}$$

$$k_p = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}\ .\ RT^{(c+d)-(a+b)} \qquad \text{.............. (43)}$$

ولكن

$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[b]^b} \qquad \text{..............(44)}$$

وباعتبار أن $\Delta n = (c+d) - (a+b)$

فإن :

$$K_p = K_c\ .(RT)^{\Delta n_g} \qquad \text{.............. (45)}$$

حيث « Δn_g » تمثل التغير في أعداد الجزيئات ، فهي تساوي الفرق بين أعداد جزيئات المواد الناتجة (في الحالة الغازية) ، وجزيئات المواد المتفاعلة (في الحالة الغازية) .

طبيعة العلاقة بين K_c ، K_p

تتوقف العلاقة بين K_p و K_c على قيمة «Δn» فإذا كانت Δn ذات قيمة موجبة فإن K_p تكون أكبر من K_c ، وإذا كانت Δn ذات قيمة سالبة ، فإن K_p تكون أقل من K_c وإذا كانت Δn = صفر ، فإن $K_c = K_p$

وتعتمد قيمة «Δn» على نوع التفاعل ، كما سنوضح ذلك فيما يلي :

أولا : التفاعلات المصحوبة بزيادة فى أعداد جزيئات المواد الناتجة:

مثال ذلك : التفاعل التالى :

$$pCl_{5(g)} \rightleftharpoons pCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \quad \text{.....................} (46)$$

ففى هذا التفاعل ، نجد أن عدد جزيئات المواد المتفاعلة (فى الحالة الغازية) هو (1) ، بينما نجد أن عدد جزيئات المواد الناتجة (فى الحالة الغازية) هو (2) ، وبالتالى يكون هذا التفاعل مصحوبًا بزيادة فى أعداد جزيئات المواد الناتجة . ويمكن حساب (Δn) فى هذه الحالة :

$$\Delta n = 2 - 1 = 1 \quad \text{.....................} (47)$$

(Δn موجبة)

$$\because K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g} \quad \text{.....................} (48)$$

$$\therefore K_p = K_c (RT) \quad \text{.....................} (49)$$

$$\therefore K_p > K_c \quad \text{.....................} (50)$$

وهكذا ، نجد أنه فى حالة التفاعلات المصحوبة بزيادة فى أعداد الجزيئات، فإن قيمة ثابت الاتزان المعبر عنه بالضغط (K_p) تكون أكبر منها لذلك الثابت، المعبر عنه بالتركيز (K_c) .

ثانيا : التفاعلات المصحوبة بنقص فى أعداد جزيئات المواد الناتجة.

مثال ذلك ، التفاعل التالى :

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow 2NH_{3(g)} \quad \text{.....................} (51)$$

ففى هذا التفاعل ، نجد أن عدد جزيئات المواد المتفاعلة (فى الحالة الغازية) هو (4) ، بينما نجد أن عدد جزيئات المواد الناتجة (فى الحالة الغازية) هو (2) . وبالتالى ، فإن هذا التفاعل يكون مصحوبًا بنقص فى أعداد الجزيئات ، ويمكن حساب (Δn) فى هذه الحالة هكذا :

$$\Delta n = 2 - 4 = -2 \quad \text{.....................} (52)$$

(Δn سالبة)

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g} \quad \text{.....................} (53)$$

$$K_p = K_c (RT)^{-2} \quad \text{.....................} (54)$$

$$K_p = \frac{K_c}{(RT)^2} \quad \text{.................... (55)}$$

$$K_p \, . \, (RT)^2 = K_c \quad \text{.................... (56)}$$

$$\therefore K_p < K_c \quad \text{.................... (57)}$$

ثالثاً : التفاعلات التي لا يصاحبها تغير في أعداد الجزيئات

مثال ذلك ، التفاعل التالي :

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,HI_{(g)} \quad \text{....................(58)}$$

ففي هذا التفاعل ، نجد أن عدد جزيئات المواد المتفاعلة (في الحالة الغازية) هو (2) ، وأن عدد جزيئات المواد الناتجة (في الحالة الغازية) هو (2) . وبالتالي ، فإن هذا التفاعل لا يصاحبه تغير في أعداد الجزيئات . وتكون Δn:

$$\Delta n = 2 - 2 = 0 \quad \text{....................(59)}$$

$$K_p = K_c \, . \, (RT)^{\Delta n} = K_c \, . \, (RT)^0 \quad \text{.................... (60)}$$

ولكن $(RT)^0 = 1$

$$\boxed{\therefore K_p = K_c} \quad \text{.................... (61)}$$

مثال (1) : إذا كانت $(K_p = 167.5\ atm)$ عند $(1000°c)$ بالنسبة للتفاعل التالي :

$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,CO_{(g)}$$

احسب ضغط غاز أول اكسيد الكربون (CO) الجزئي ، في نظام متزن ، يكون فيه الضغط الجزئي لغاز (CO_2) هو $(0.100\ atm)$.

الحـــل :

$P_{co_{(g)}} = ?$, $P_{co_{2(g)}} = 0.100\ atm$

$K_p = 167.5\ atm$

$$K_p = \frac{P^2_{co_{(g)}}}{P_{co_{2(g)}}}$$

$$P^2_{co_{(g)}} = K_p \, . \, P_{co_{2(g)}}$$

$$P^2_{co_{(g)}} = 167.5 \times 0.100$$

$$P^2_{co_{(g)}} = 16.75$$

$$P_{co_{(g)}} = \sqrt{16.75}$$

$$P_{co_{(g)}} = 4.09\ atm .$$

$\therefore$ ضغط غاز أول أكسيد الكربون الجزئي ، عند حالة الاتزان ، هو 4.09 جو

مـــثال : (2)

احسب قيمة K_C بالنسبة للتفاعل التالى عند (500°c) :

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$

إذا كانت $K_p = 1.5 \times 10^{-5}$ عند درجة الحرارة نفسها .

الحـــل :

$K_p = 1.5 \times 10^{-5}$, $K_c = ?$

$R = 0.0821$ L . atm / mol . K

$T = 500 + 273 = 773$ K

$\Delta n = 2 - 4 = -2$

$\therefore K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$

$\Delta n = -2$

$K_p = K_c (RT)^{-2}$, $K_p = \dfrac{K_c}{(RT)^2}$

$K_c = K_p . (RT)^2$

$K_c = 1.5 \times 10^{-5} \times (0.0821 \times 773)^2$

$K_c = 9.51 \times 10^{-4}$

مدلولات حالة الاتزان الكيميائى :

يمكننـا الآن استخلاص ثلاثة تعميمات فيما يختص بحالة الاتـزان الكيميائى ، وهى :

1 – الاتزان الكيميائى ديناميكى فى طبيعته ، وهو مستمر ، ويظل هكذا بسبب تساوى سرعتى التفاعلين الأمامى والعكسى ؛ أى إن سببه عكسية التفاعلات الكيميائية على المستوى الجزيئى

2 – النظام الكيميائى يتجه نحو حالة الاتزان تلقائيًا ؛ بمعنى أنه يستمر بمعدل قد يكون كبيرًا أو صغيرًا ، وأنه لا يبتعد عن حالة الاتزان تلقائيًا ولكن بتأثير خارجى ، مثل : تغير فى الضغط أو درجة الحرارة . وبمجرد ترك النظام الكيميائى لنفسه ، يبدأ فى العودة إلى حالة اتزان كيميائى . والسبب فى سير كل النظم المعروفة إلى حالة اتزان ، هو الاختلاف فى سرعة التفاعلات العكسية فيها ، وأن حالة الاتزان الكيميائى هى حالة تساوى سرعتى التفاعلين الأمامى والعكسى فى النظام الكيميائى .

3 – حالة الاتزان الكيميائى يمكن الوصول إليها من الناحيتين ؛ أى ناحية المتفاعلات أو ناحية النواتج ؛ ففى مثال التكسير الحرارى لكربونات الكالسيوم.. فإننا نجد عند كل درجة حرارة معينة كمية محددة من ثانى أكسيد الكربون فى اتزان مع $CaO_{(s)}$ و $CaCO_{3(s)}$ ، وهذه الكمية ثابتة سواء بدأنا بتكسير $CaCO_{3(s)}$ ، أو بتفاعل $CO_{2(g)}$ مع $CaO_{(s)}$.

ويجب أن نتذكر دائماً النقاط التالية عن ثابت الاتزان لتفاعل ما :

1 – عند حساب ثابت الاتزان ، يجب مراعاة استخدام قيم تركيزات المواد عند الاتزان .

2 – ثابت الاتزان يساوى مقداراً ثابتاً عند درجة الحرارة الثابتة ، ويتغير بتغيرها.

3 – قيمة ثابت الاتزان تدل على مدى سير التفاعل . فإذا كانت قيمة ثابت الاتزان كبيرة، فإن ذلك يعنى أن التفاعل يسير إلى درجة كبيرة ؛ أى إن تركيزات الموادالناتجة عند الاتزان عالية ، أما إذا كانت قيمته صغيرة، فإن ذلك يعنى أن تركيزات المواد الناتجة – عند الاتزان – منخفضة .

الاستدلال على اتجاه التفاعل :

بفرض أنه لدينا التفاعل المتزن التالى :

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \qquad \text{.................... (62)}$$

حيث إن : a , b , c , d ، هى أعداد جزيئات الغازات A , B , C , D .

وبالتالى ، فإن ثابت الاتزان للتفاعل السابق ، يحدد من العلاقة :

$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \qquad \text{.................... (63)}$$

وفى الحقيقة ، فإن مقدار قيمة ثابت الاتزان « K_c » يعطى دلالة واضحة على موقع الاتزان ، فإذا كانت قيمة ثابت الاتزان كبيرة نسبياً ، دلّ ذلك على أن تركيز المواد الداخلة فى التفاعل عند حالة الاتزان صغير جداً ، ويبدو ذلك وكأن التفاعل يسير فى اتجاه واحد تقريباً ، وهو الاتجاه الأمامى .

أما إذا كانت قيمة ثابت الاتزان صغيرة جداً ، فإن هذا يعنى أن تركيز المواد الناتجة فى التفاعل صغير جداً عند حالة الاتزان ، ويبدو التفاعل وكأنه يسير فى اتجاه التفاعل الخلفى فقط تقريباً .

وعندما تكون قيمة ثابت الاتزان حول الوحدة (تساوى الواحد الصحيح) ، فإن هذا يعنى أن تركيزات كل من المواد الداخلة فى التفاعل والناتجة منه تكاد تكون متساوية .

التنبؤ باتجاه سريان التفاعل

يمكن التنبؤ باتجاه سريان التفاعل الكيميائى بمعلومية ثابت الاتزان لهذا التفاعل ، وكذلك كميات (تركيزات) المواد المتفاعلة والناتجة المعطاة عند ظروف معينة .

ويمكن توضيح ذلك من خلال شرح المثال التالى :

نفرض أنه لدينا التفاعل المتزن التالى ، عند درجة حرارة $250^\circ C$ م

$$pCl_{5(g)} \rightleftharpoons pCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \qquad \text{.................... (64)}$$

حيث إن ثابت الاتزان لهذا التفاعل هو : $K_C = 0.0415\ mol/L$.

ويفرض أن خليطًا مكونًا من :

1.00 mol of $pcl_{5(g)}$

و 0.50 mol of $pcl_{3(g)}$

و 0.30 mol of $cl_{2(g)}$

قد وضع في وعاء حجمه واحد لتر .

والمطلوب :

معرفة : هل هذا النظام في حالة اتزان ؟ أو هل سيحدث تفاعل ؟ وفي أي اتجاه ؟

الحـــل :

بدلالة القيم المعطاة لتركيزات المواد المتفاعلة والناتجة ، وبالتعويض في معادلة ثابت الاتزان للتفاعل السابق ، فإن :

$$X = \frac{[pCl_3][Cl_2]}{[pCl_5]} \qquad \text{.................... (65)}$$

حيث X تمثل اتزان التفاعل السابق عند التركيزات المعطاة :

$$\therefore X = \frac{0.05 \times 0.03}{0.1} = 0.015 \quad mol / L$$

وهكذا نجد أن ثابت الاتزان «X» لهذا التفاعل عند تلك التركيزات المعطاة هو 0.015 mol / L ، وهو أقل من ثابت الاتزان المعطى لهذا التفاعل وقيمته 0.0415 mol / L= K_c ، ولذلك نقول إن هذا النظام لا يوجد في حالة اتزان (حيث إن $X < K_c$ ، ولكن في حالة الاتزان تتساوى القيمتان لذلك ، فإن التفاعل لابد أن يسير من اليسار إلى اليمين ؛ أي إن تركيزات المواد الموضحة في بسط العلاقة السابقة سوف تزداد ، وأن تركيزات المواد في مقام هذه العلاقة سوف تقل ، وبالتالي تزداد قيمة «X» ، حتى تصل عند نقطة يصبح عندها $X = K_c$ ، وهي النقطة التي يحدث عندها الاتزان .

وهكذا ، نكون قد عرفنا أن التفاعل السابق لم يصل إلى مرحلة الاتزان بعد ، وأن التفاعل يميل إلى السير في اتجاه التفاعل الأمامي .

وبصفة عامة ، فإنه يمكن الربط بين قيم «X» وقيم «K_c» من خلال هذه العلاقات:

1 - إذا كانت $X = K_c$ ، فإن هذا يعني أن التفاعل في حالة اتزان .

2 - إذا كانت $X < K_c$ ، فإن التفاعل سوف يزاح من اليسار إلى اليمين (في الاتجاه الطردي - اتجاه التفاعل الأمامي) حتى يصل إلى حالة الاتزان . [حيث تزداد قيم X حتى تتساوى مع K_c]

3 - إذا كانت $X > K_c$ ، فإن التفاعل سوف يزاح من اليمين إلى اليسار (أي في اتجاه التفاعل الخلفي)؛ حتى يصل الى حالة الاتزان [حيث تقل قيم X حتى تتساوى مع K_c].

مـــثال (3) :

إذا كانت : $K_c = 36.9 \ mol / L$ عند درجة حرارة 227°c للتفاعل المتزن التالي:

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)}$$

فإذا خلط : 0.03 mol of $O_{2(g)}$

و 0.125 mol of $SO_{3(g)}$

بالإضافة إلى 0.05 mol of $SO_{2(g)}$

وذلك في وعاء سعته واحد لتر عند 227°c .

اشرح في أي اتجاه يسير التفاعل .

الحـــــل:

$$X = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]}$$

$$X = \frac{(0.125)^2}{(0.05)^2(0.03)}$$

$X = 208 \quad mol / L$

وهكذا نجد أن $X = 208 \quad mol / L$

بينما $K_c = 36.9 \quad mol / L$

$\therefore X > K_c$ ؛ أي إن التفاعل سوف يسير من اليمين إلى اليسار ، أي في اتجاه التفاعل الخلفي ، وهو اتجاه تفكك SO_3 .

مبدأ لوشاتيليه (Le Chatelier principle)

عندما يتعرض نظام (تفاعل) في حالة اتزان لمؤثر خارجي ، فإن النظام تحدث له إزاحة في اتجاه يعاكس فعل ذلك المؤثر .

ولقد قدم العالم الفرنسي «لوشاتيليه» في عام 1884 م مبدأ مهمًا ، يوضح مدى التغير الذي قد يطرأ على تفاعل ما في حالة اتزان ، عند وقوع مؤثر ما على هذا التفاعل ، مثل : تغير الضغط أو درجة حرارة ، أو أي تغير في تركيز إحدى المواد الداخلة في التفاعل أو الناتجة منه .

وينص مبدأ لوشاتيليه على أنه :

«إذا أثر مؤثر خارجي (مثل الضغط أو التركيز أو درجة الحرارة) على تفاعل ما في حالة اتزان ، فإن هذا التفاعل يسير في الاتجاه الذي يقلل من تأثير ذلك المؤثر ، حيث يصل التفاعل إلى حالة اتزان جديدة» .

فعندما يتعرض نظام فى حالة اتزان لاضطراب (أى حين يقع عليه جهد) ، يصبح النظام فى حالة عدم اتزان للحظات وجيزة ، ويتفاعل هذا النظام كيميائيا بأسلوب يستعيد من خلاله اتزانه ، ويقال فى هذه الحالة ، أن جهداً وقع على النظام ، وتسبب فى إزاحة الاتزان إلى اليسار أو إلى اليمين . والإزاحة تعنى هنا أنه عندما يتعرض نظام متزن لاضطراب ، يبعده عن حالة الاتزان ، فإن النظام يتفاعل كيميائيًا ليصل إلى حالة اتزان جديدة .

ومن خلال مبدأ لوشاتيليه ، سنتناول بالدراسة العوامل المختلفة وتأثيرها على النظام الكيميائى المتزن.

1 - تأثير التركيز

نفرض أنه لدينا التفاعل المتزن التالى :

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} \qquad .... (66)$$

فإنه عند زيادة تركيز إحدى المواد المتفاعلة - النيتروجين أو الهيدروجين - أو كليهما ، عن طريق إضافة بعض كميات منها إلى وسط التفاعل ، فإنه يحدث خلل فى حالة الاتزان . وطبقًا لمبدأ لوشاتيليه ، فإن التفاعل يسير فى الاتجاه الذى يعاكس فعل المؤثر؛ أى إن التفاعل يسير فى الاتجاه الذى يقلل من تركيزات المواد المتفاعلة ؛ أى إن التفاعل يسير فى اتجاه التفاعل الأمامى (اتجاه تكوين الأمونيا) .

كذلك ، وعندما تسحب النوشادر المتكونة من وسط التفاعل ، فإن حالة الاتزان سوف تختل ، وطبقًا لمبدأ لوشاتيليه فإن التفاعل يسير فى الاتجاه الذى يعاكس فعل المؤثر ؛ أى إنه يسير فى اتجاه زيادة تركيز النوشادر ؛ أى إن التفاعل يسير فى اتجاه التفاعل الأمامى .

ويمكن أيضًا ، توضيح ذلك التأثير بتفاعل الكربون مع ثانى أكسيد الكربون لتكوين أول اكسيد الكربون ، طبقًا للمعادلة التالية :

$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)} \qquad .... (67)$$

فإن إضافة أول أكسيد الكربون إلى التفاعل تؤدى إلى إزاحة التفاعل إلى اليسار، وبالتالى يقل اختزال ثانى أكسيد الكربون ، على حين أن إضافة قليل من غاز ثانى أكسيد الكربون إلى التفاعل المتزن تزيح التفاعل ناحية اليمين ؛ أى إلى تكوين مزيد من أول أكسيد الكربون ، فتزداد عملية اختزال ثانى أكسيد الكربون .

2 - تأثير الضغط

من البديهى أن ضغط الغاز يعرف بأنه عبارة عن اصطدامات جزيئات الغاز مع جدار الإناء الموجود به الغاز . وعلى ذلك ، فكلما زادت أعداد جزيئات الغاز زاد ضغطه ، والعكس صحيح . وهكذا ، يمكن القول بأن الضغط الكلى، فى خليط من المتفاعلات والنواتج ، يتناسب طرديًا مع عدد مولات الغازات الموجودة .

ولتعرف مدى تأثير الضغط على الاتزان الكيميائى لتفاعل ، فإنه يلزم معرفة ما إذا كان التفاعل مصحوبًا بنقصان فى الحجم أو بزيادة فيه .

وبفرض أنه لدينا التفاعل المتزن التالى :

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} \quad ....(68)$$

فإنه عند زيادة الضغط على هذا التفاعل ، وطبقًا لمبدأ لوشاتيليه ، فــإن الاتزان سوف يختل ويسير التفاعل فى الاتجاه ، الذى يقلل من فعل المؤثر ؛ أى إن التفاعل يسير فى الاتجاه الذى يقلل من الضـغط ، أى الاتجاه الذى يقل فيه عدد الجزيئات . وعلى ذلك نتوقع أن التفاعل يســير فى الاتجاه الأمامى (حيث تصبح عدد الجزيئات 2 ، بدلاً من 4 ؛ أى اتجاه تكوين النوشادر) .

والعكس يحدث تمامًا عند خفض الضغط ، فنجد أن التفاعل يسير فى الاتجاه الخلفى (اتجاه تفكك النوشادر) .

أما فى حالات التفاعلات الغازية التى لا يصاحبها تغير فى أعداد الجزيئات مثال ذلك ، التفاعل التالى:

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)} \quad .... (69)$$

(حيث إن عدد جزيئات المواد المتفاعلة هو 2 وكذلك المواد الناتجة عدد جزيئاتها أيضا 2 فتكون : $\Delta n = 2 - 2 = 0$) ؛ فنجد أن الضغط فى هذه الحالة ليس له أى تأثير على حالة الاتزان الكيميائى الموجودة. ولذلك نقول إنه فى حالة التفاعلات التى تكون لها $\Delta n = O$ ، فإن التغييرات فى الضغط سوف لا يكون لها تأثير على موقع الاتزان .

وبالنسبة للأنظمة (التفاعالات) التى تشمل سوائل ، أو أجسامًا صلبة فقط، أو الاثنين معًا ، يكون تأثير التغير فى الضغط على موقع الاتزان بسيطًا جدًا ، ويمكن إهماله غالبًا .

أما فى حالة التفاعلات ، التى يكون الغاز أحد نواتجها أو متفاعلاتها ، مثل : التكسير الحرارى لكربونات الكالسيوم :

$$CaCO_{3(s)} \xrightarrow{\Delta H} CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \quad .... (70)$$

أو

$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)} \quad .... (71)$$

فإنه فى حالة التفاعل الاول (معادلة 76) ، نجد أنه عند زيادة الضغط ، فــإن الاتزان يختل ويسـير التفاعل فى الاتجاه الخلفى ؛ أى إن التفاعل يزاح ناحية اليسار . كذلك ، فى حالة التفاعل الثانى (معادلة 7) فإنه عند زيادة الضغط، فإن التفاعل يزاح ناحية اليسار .

مســـــألة :

ادرس أثر زيادة الضغط على التفاعل المتزن التالي :

$$3Fe_{(s)} + 4H_2O_{(g)} \rightleftharpoons Fe_3O_{4(s)} + 4H_{2(g)} \quad .... (72)$$

الحـــــل:

عند دراسة هذا التفاعل :

نجد أن n_1 = عدد جزيئات المواد المتفاعلة (فى الحالة الغازية) = 4

n_2 = عدد جزيئات المواد الناتجة (فى الحالة الغازية) = 4

$$\Delta n = n_2 - n_1 = 4 - 4$$

$$\Delta n = 0$$

ولذلك ، فإنه فى حالة هذا التفاعل نجد أن تغير الضغط لايؤثر على موقع الاتزان (تبقى حالة الاتزان كما هى ، على الرغم من زيادة الضغط أو نقص الضغط)

3 – تأثير درجة الحرارة

لكى يمكن التنبؤ بتأثير التغير فى درجة الحرارة على تفاعل فى حالة اتزان ، فإنه يجب أن تكون طبيعة التأثير الحرارى المصاحب للتفاعل معلومة ؛ أى يجب معرفة ما إذا كان حدوث التفاعل يصاحبه امتصاص أو انبعاث حرارة .

ويمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية – من حيث انبعاث أو امتصاص حرارة – إلى قسمين ، وهما :

أ – تفاعلات طاردة للحرارة ب – تفاعلات ماصة للحرارة

وسوف نتناول – فى السطور التالية – كيفية تعرف تأثير التغير فى درجة الحرارة على التفاعلات المتزنة.

أ – التفاعلات الطاردة للحرارة (Exothermic reactions)

وهى تلك التفاعلات التى تتم ، ويصاحب حدوثها انبعاث الحرارة ، حيث يكون المحتوى الحرارى النواتج أقل من المحتوى الحرارى للمتفاعلات .

ومثال لتلك التفاعلات : تفاعل غاز الهيدروجين مع غاز النيتروجين لتكوين غاز النوشادر مصحوباً بانبعاث كمية من الحرارة ، Q ، طبقا للمعادلة:

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} + Q \quad .... (73)$$

وطبقاً لمبدأ لوشاتيليه ، فإن هذا التفاعل الطارد للحرارة يتأثر بتغير درجة الحرارة. فعند زيادة درجة الحرارة ، فإن الاتزان سوف يختل ويسير التفاعل فى الاتجاه ، الذى يقلل من درجة الحرارة ؛ أى إن التفاعل يسير فى الاتجاه الخلفى؛ أى الاتجاه الذى تمتص فيه الحرارة بواسطة النوشادر المتكونة ؛ حيث

تتفكك وتكون المواد المتفاعلة (النيتروجين والهيدروجين) .

وعلى العكس من ذلك ، فإن خفض درجة الحرارة يؤدى إلى زيادة معدل التفاعل الأمامى ، وتكوين جزء من النوشادر ؛ أى إن التفاعل يزاح فى الاتجاه الذى تنبعث فيه الحرارة .

ب – التفاعلات الماصة للحرارة (Endothermic reactions) .

وهى تلك التفاعلات التى تتم ، ويصاحب حدوثها امتصاص للحرارة ؛ حيث يكون المحتوى الحرارى للنواتج أكبر من المحتوى الحرارى للمتفاعلات .

ومن أمثلة هذه التفاعلات : الانحلال الحرارى لكربونات الكالسيوم :

$$CaCO_{3(s)} + Q \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad ....(74)$$

وطبقًا لمبدأ لوشاتيليه، فإنه عند زيادة درجة الحرارة لهذا التفاعل ، فإن الاتـزان سوف يزاح ناحية اليمين ؛ أى إن التفاعل يسير فى الاتجاه الأمامى (حيث تمتص كربونات الكالسيوم جزءًا من الحرارة وتتفكك) . بمعنى آخر : يزداد انحلال كربونات الكالسيوم بزيادة درجة الحرارة . وعلى العكس من ذلك ، فإن خفض درجة الحرارة يجعل التفاعل يزاح جهة اليسار .

ويمكن تلخيص تأثير درجة الحرارة على حالات الاتزان الكيميائى على النحو التالى :

أ – فى حالة التفاعلات الطاردة للحرارة ، يؤدى رفع درجة الحرارة إلى إزاحة الاتزان من اليمين إلى اليسار، على حين يؤدى خفض درجة الحرارة إلى إزاحة الاتزان من اليسار إلى اليمين .

ب – فى حالة التفاعلات الماصة للحرارة ، فإن رفع درجة الحرارة يؤدى إلى إزاحة الاتزان من اليسار إلى اليمين ، فى حين يؤدى خفضها إلى إزاحة الاتزان من اليمين إلى اليسار .

تأثير إضافة العوامل الحفازة

عند إضافة العامل المساعد (الحفاز) إلى نظام متفاعل بكميات قليلة نسبيًا ، فإن ذلك يؤدى إلى تغير فى السرعة التى يصل بها النظام (التفاعل) إلى حالة الاتزان . فعند إضافة العامل الحفاز إلى نظام متزن؛ فإن ذلك لا يؤثر على تركيز المواد فى النظام ؛ أى إن العامل المساعد يؤثر فقط على السرعة التى يصل بها النظام إلى حالة اتزان ؛ فالعامل الحفاز يؤثر على معدل سرعة التفاعلين الأمامى والعكسى بالدرجة نفسها . ولذلك فإن إضافة العامل الحفاز ليس لها أى تأثير على موضع الاتزان ، ولكن يتم الوصول الى حالة الاتزان بسرعة أعلى فى وجود العامل الحفاز ، عنها فى عدم وجوده . وسنوضح ذلك بالمثال التالى :

$$CH_3COOH_{(l)} + C_2H_5OH_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_{5(l)} + H_2O_{(l)} \qquad ...(75)$$

إن هذا التفاعل قد يتطلب أسابيع ، قبل أن يصل إلى حالة اتزان ، ولكن عند إضافة (HCl) والذى يعمل كعامل حفاز ، فإن هذا التفاعل يصل إلى حالة الاتزان فى زمن أقل بكثير . وفى الوقت نفسه ، تبقى تركيزات المواد المتفاعلة والمواد الناتجة ثابتة ، لا تتأثر ولا تتغير ، كما يبقى موضع الاتزان دون تغير .

أسئلة ومسائل عامة

1 – عرف كلاً مما يأتى :

قانون فعل الكتلة – حالة الاتزان الكيميائى – العامل الحفاز .

2 – ما العلاقة بين K_p و K_c في التفاعلات الغازية؟

3- هل تكون K_p أصغر أم أكبر من K_c ، إذا كان عدد مولات المتفاعلات أصغر من عدد مولات النواتج .

4 – إذا كان مقسوم التفاعل عند نقطة معينة من التفاعل أصغر من ثابت الاتزان. ماذا يحدث للتفاعل؟

5 – عند حدوث الاتزان الكيميائى فى التفاعل التالى :

$$pCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons pCl_{5(g)}$$

وجد أن تراكيزات pCl_3 و Cl_2 و pCl_5 كانت على التوالى هى 1.0 و 0.90 و 0.12 مول فى اللتر .

احسب K_p و K_c تحت ظروف التجربة ، $t = 27° C$.

6 – اشرح تأثير إدخال كمية إضافية لأحد المتفاعلات على تفاعل فى حالة اتزان.

7 – اشرح تأثير إدخال كمية إضافية لأحد النواتج على تفاعل فى حالة اتزان .

8 – ما تأثير رفع الضغط الكلى على حالة اتزان فى كل من الحالات التالية :

أ – تفاعل فيه عدد مولات الغازات المتكونة أصغر من عدد مولات الغازات المتفاعلة؟

ب – تفاعل فيه عدد مولات الغازات المتكونة أكبر من عدد مولات الغازات المتفاعلة؟

جـ – تفاعل تتساوى فيه عدد مولات الغازات الناتجة والمتفاعلة؟

د – تفاعل فيه كل المتفاعلات والنواتج سوائل أو جوامد؟

9 – احسب ثوابت الاتزان K_c و K_p عند درجة 395°C للتفاعل :

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$$

علمًا بأن تركيزات الاتزان هى :

$$[H_2] = 6.4 \times 10^{-3}M , \quad [I_2] = 1.60 \times 10^{-3}M ,$$
$$[HI] = 2.5 \times 10^{-2}M .$$

10 – ثابت الاتزان K_c للتفاعل : $2HI_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + I_{2(g)}$

عند درجة حرارة 425°C بلغ 1.84 .

احسب K_p للتفاعل السابق ، ثم احسب K_c و K_p للتفاعل :

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$$

11 – إذا علم أن K_c للتفاعل :

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)}$$

عند درجة حرارة 727°C تبلغ 4.17×10^{-2} .

ما اتجاه التفاعل عند خلط 0.40 M من SO_3 و 0.10 M من O_2 و0.02M من SO_2 ؟

12 – وضع 0.5 gm من غاز N_2O_4 في وعاء حجمه 2.0L عند درجة حرارة 25°C ، وترك في الوعاء حتى تم الاتزان الكيميائي حسب المعادلة :

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)} \qquad \text{و} \qquad K_p = 0.114$$

احسب الضغط الجزئي لغاز N_2O_4 بعد الاتزان .

13 – يتم الاتزان التالي مع مادة كلوريد الكوبالت :

$$[Co(H_2O)_6]Cl_{2(s)} \rightleftharpoons [Co(H_2O)_4]Cl_{2(s)} + 2H_2O_{(g)}$$

ما لون مادة كلوريد الكوبالت ، إذا وضعت في وعاء مفتوح في جو :

أ – رطب   ب – جاف

اشرح ووضح إجابتك في كل حالة .

14 – إذا أخذنا في الاعتبار التفاعل :

$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

هل تزداد كمية $CaCO_3$ أم تقل أم تظل كما هي ، عندما :

أ – تزال كمية من غاز (CO_2) من التفاعل بعد الاتزان .

ب – يزداد الضغط الكلي .

جـ – تضاف كمية من $CaO_{(s)}$.

الفصل الثانى

الاتــزان الأيونـــى

- الإلكتروليتات القوية والإلكتروليتات الضعيفة
- تفكك الأحـمـاض الضعـيـفة (قـانون أوسـتفـالد للتخفيف)
- تفكك القواعد الضعيفة
- تأين الأحماض عديدة البروتون
- الحاصل الأيونى للماء (تفكك الماء)
- الرقم الهيدروجينى والرقم الهيدروكسيلى
- المحاليل المنظمة
- حساب قيمة pH لمحلول منظم
- الأدلة
- ميكانيكيـة عـمل الأدلة فى الأوسـاط الحـمضـيـة والقاعدية
- تأثير (فعل) الأيون المشترك
- التحلل المائى للأملاح (التميؤ)
- حاصل الإذابة لملح شحيح الذوبان
- أهمية حاصل الذوبانية فى عمليات الترسيب

الإلكتروليتات

يعرف الإلكتروليت (Electrolyte) بأنه تلك المادة ، التى عند إذابتها فى الماء، تكون محلولاً له القدرة على توصيل التيار الكهربى ، ويعرف محلول هذه المادة بالمحلول الإلكتروليتى . وترجع قدرة هذا المحلول للتوصيل الكهربى إلى تفكك الإلكتروليت إلى أيونات ، تتحرك وتحمل التيار الكهربى أثناء حركتها .
وتنقسم الإلكتروليتات حسب درجة تفككها وتأينها فى محاليلها إلى قسمين :

أ - الإلكتروليتات القوية :

وهى التى تتفكك تفككا كاملاً فى محاليلها المائية .
ومن أمثلتها :

1 - الأحماض القوية :

مثل حمض الهيدروكلوريك (HCl) ، وحمض الكبريتيك (H_2SO_4) .

2 - القواعد القوية :

مثل : هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) ، وهيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$.

3 - الأملاح :

مثل : كلوريد الصوديوم (NaCl) وكلوريد الكالسيوم $(CaCl_2)$.

ويمكن التعبير عن تفككها بمعادلات ذات اتجاه واحد ، مثل :

$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$ .... (1)

$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$ .... (2)

$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$ .... (3)

ب - الإلكتروليتات الضعيفة :

وهى التى تتفكك تفككاً جزئياً ؛ أى إن تفككها يكون غير تام .
ومن أمثلتها :

1 - الأحماض الضعيفة :

مثل : حمض الخليك (CH_3COOH) ، وحمض الفوسفوريك (H_3PO_4) .

2 - القواعد الضعيفة :

مثل هيدروكسيد الأمونيوم (NH_4OH) .

ويمكن التعبير عن تفككها بمعادلات ذات اتجاهين (معادلات متزنة) ، كما يلى :

$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ .... (4)

$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ .... (5)

وكما هو واضح ، فإن التفكك غير تام ، وتنشأ حالة اتزان بين الجزيئات غير المتفككة والأيونات الناتجة، وعلى ذلك فإنه يمكن تطبيق قوانين الاتزان الكيميائى على مثل هذه الأنظمة .

وسوف نقوم بدراسة عدد كبير من الاتزانات الأيونية ، التى تحدث فى المحاليل المائية للإلكتروليتات الضعيفة ، وعلى سبيل المثال :دراسة تفكك الأحماض والقواعد الضعيفة فى محاليلها المائية ، والاتزان الحادث فى هذه الحالة ، وكذلك تفكك الماء .

وسوف ندرس أيضاً بعض الاتزانات غير المتجانسة .

تفكك الإلكتروليتات الضعيفة

أ – تفكك الأحماض الضعيفة :

نفرض أنه لدينا واحد مول من إلكتروليت ضعيف "HA" فى حجم قدره "V"، وأن درجة تفككه هى «α» ، فإنه يمكن التعبير عن تفكك هذا الإلكتروليت طبقًا المعادلة:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \quad .... (6)$$

	HA	H^+	A^-
فى البداية	1	O	O
عند الاتزان	$1-\alpha$	α	α
التركيزات عند الاتزان	$\left(\frac{1-\alpha}{V}\right)$	$\frac{\alpha}{V}$	$\frac{\alpha}{V}$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة ، فإن ثابت تفكك الحمض الضعيف هو :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad .... (7)$$

$$K_a = \frac{\frac{\alpha}{V} \cdot \frac{\alpha}{V}}{\frac{1-\alpha}{V}} \quad .... (8)$$

$$K_a = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)} \quad .... (9)$$

$$\alpha^2 = K_a \cdot V(1-\alpha) \quad .... (10)$$

وفى حالة الإلكتروليتات الضعيفة جداً ، فإنه يمكن إهمال قيمة «α» بالمقارنة بالوحدة ، وتؤول المعادلة إلى :

$$\alpha^2 = K_a \cdot V \quad .... (11)$$

$$\alpha = \sqrt{K_a \cdot V} \quad .... (12)$$

وحيث إن $C = \frac{1}{v}$

$$\therefore \propto = \sqrt{\frac{K_a}{C}} \qquad \text{.............. (13)}$$

وهذه العلاقة تربط بين درجة تفكك الإلكتروليت الضعيف وبين ثابت تفككه ، وتعرف هذه العلاقة باسم «قانون اوستفالد التخفيف» ، ويعرف قانون أوستفالد التخفيف بأنه : «تتناسب درجة تفكك الإلكتروليت الضعيف تناسبًا عكسيًا مع تركيزه» .

مثال (1) :

إذا علمت أن درجة التفكك لمحلول (O.1M) حمض الخليك تساوى $\left(1.323 \times 10^{-3}\right)$. احسب ثابت التأين $\left(K_a\right)$ لحمض الخليك .

الحل :

$$\propto = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

$$K_a = \propto^2 C$$

$$K_a = \left(1.323 \times 10^{-3}\right)^2 \times 0.1$$

$$K_a = 1.75 \times 10^{-5}$$

مثال (2) :

احسب ثابت التفكك لمحلول (O.1M) وحمض الخليك ، علمًا بأن الـ pH له تساوى (2.88) ، ثم احسب درجة التفكك للحمض .

الحل :

يتفكك الحمض طبقًا للمعادلة :

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

$$pH = 2.88$$

ولكن

$$\left[H^+\right] = 10^{-pH}$$

$$\left[H^+\right] = 10^{-2.88} = 1.3 \times 10^{-3}$$

ولكن

$$\left[H^+\right] = \left[CH_3COO^-\right] = 1.3 \times 10^{-3}$$

وحيث إن ثابت تفكك الحمض ، K_a ، يمكن حسابه باستخدام المعادلة :

$$K_a = \frac{\left[CH_3COO^-\right]\left[H^+\right]}{\left[CH_3COOH\right]} = \frac{1.3 \times 10^{-3} \times 1.3 \times 10^{-3}}{0.1}$$

$$K_a = 1.69 \times 10^{-5}$$

ولكن

$$\propto = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{1.69 \times 10^{-5}}{0.1}}$$

$$\propto = 0.041$$

ب – تفكك القواعد الضعيفة

بالطريقة نفسها ، يمكن تطبيق ما سبق على القواعد الضعيفة ، فإذا كان لدينا قاعدة ضعيفة "BOH" ، درجة تفككها «∝» ، وأن ثابت تفككها هو "K_b" ، وأن هذه القاعدة تتفكك طبقًا للمعادلة التالية :

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^- \qquad \text{................. (14)}$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة ، فإن ثابت التفكك "K_b" يمكن حسابه من المعادلة:

$$\propto = \sqrt{\frac{K_b}{C}} \qquad \text{................. (15)}$$

مثال (3) :

إذا علمت أن درجة التفكك لمحلول النوشادر (0.01M) تساوى (4.2%) . احسب ثابت التفكك "K_b" للنوشادر .

الحل :

تتفكك النوشادر فى الماء طبقًا للمعادلة :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$[NH_4^+] = \frac{4.2}{100} \times 0.01 = 4.2 \times 10^{-4}\ M$$

ولكن

$$[NH_4^+] = [OH^-] = 4.2 \times 10^{-4}$$

$$[NH_3] = 1 \times 10^{-2}$$

$$K_b = \frac{(4.2 \times 10^{-4})(4.2 \times 10^{-4})}{(10^{-2})} = 1.8 \times 10^{-5}$$

تفكك الأحماض عديدة البروتون

لقد درسنا تفكك الأحماض إحادية البروتون ، مثل : حمض الخليك ، وهى تلك الأحماض التى رمزنا لها بالرمز "HA" .

والآن سوف ندرس الأحماض متعددة البروتون ، وهى تنقسم إلى قسمين، وهما :

أ – تفكك الأحماض ثنائية البروتون

عند دراسة تفكك حمض ثنائى البروتون "H_2A" ، مثل : حمض كبريتيد الهيدروجين (H_2S) ، فإنه يتفكك على خطوتين :

الخطوة الأولى :

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \qquad \text{............... (16)}$$

وثابت تفكك هذه الخطوة ، هو :

$$K_{a_1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \qquad \text{............... (17)}$$

الخطوة الثانية :

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{--} \qquad \text{............... (18)}$$

وثابت تفكك هذه الخطوة هو :

$$K_{a_2} = \frac{[H^+][S^{--}]}{[HS^-]} \qquad \text{............... (19)}$$

ويمكن تمثيل التفكك الكلى للحمض ثنائى البروتون على النحو التالى :

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{--} \qquad \text{............... (20)}$$

أى إن ثابت التفكك الكلى للحمض (K_a) ثنائى البروتون يمكن كتابته على الصورة التالية :

$$K_a = \frac{[H^+]^2[S^{--}]}{[H_2S]} \qquad \text{............... (21)}$$

وهذا المقدار يمكن الحصول عليه بضرب $(K_{a_1} \times K_{a_2})$

أى إن :

$$K_a = K_{a_1} \cdot K_{a_2} \qquad \text{............... (22)}$$

ب – تفكك الأحماض ثلاثية البروتون:

عند دراسة تفكك حمض ثلاثى البروتون "H_3A" ، مثل : حمض الفوسفوريك (H_3PO_4) ، فإنه يتفكك على ثلاث خطوات :

الخطوة الأولى :

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \qquad \text{............... (23)}$$

وثابت التفكك لهذه الخطوة ، K_{a_1} يكتب على الصورة التالية :

$$K_{a_1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \qquad \text{............... (24)}$$

الخطوة الثانية :

وفيها يتفكك الأيون $(H_2PO_4^-)$ ، طبقًا للمعادلة :

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{--} \quad .... (25)$$

وثابت تفكك هذه الخطوة هو :

$$K_{a_2} = \frac{[H^+][HPO_4^{--}]}{[H_2PO_4^-]} \quad .... (26)$$

الخطوة الثالثة :

وفيها يتفكك الأيون (HPO_4^{--}) ، طبقًا للمعادلة :

$$HPO_4^{--} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{---} \quad .... (27)$$

$$K_{a_3} = \frac{[H^+][PO_4^{---}]}{[HPO_4^{--}]} \quad .... (28)$$

ويمكن تمثيل التفكك الكلى لحمض ثلاثى البروتون على النحو التالى :

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons 3H^+ + PO_4^{---} \quad .... (29)$$

وبالتالى يكون ثابت التفكك الكلى :

$$K_a = \frac{[H^+]^3[PO_4^{---}]}{[H_3PO_4]} \quad .... (30)$$

وهذا المقدار يمكن الحصول عليه بضرب $(K_{a_3} \times K_{a_2} \times K_{a_1})$

أى إن :

$$K_a = K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_3} \quad .... (31)$$

مـــثال (4) :

احسب تركيزات $[H^+]$ ، $[HS^-]$، $[S^{2-}]$ ، $[H_2S]$ فى محلول (0.1M) من H_2S ، (علمًا بأن :

$(K_{a_1}(H_2S) = 1.1 \times 10^{-7}$ ، $K_{a_2}(HS^-) = 1.0 \times 10^{-14}$

الحـــل :

معادلة التفكك الأول لحمض H_2S ، يمكن كتابتها كما يلى :

	$H_2S \rightleftharpoons$	H^+	+ HS^-
	0.1	0	0
عند الاتزان	0.1- X	X	X

$$K_{a_1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = \frac{X \cdot X}{0.1 - X}$$

ويمكن إهمال قيمة X (في المقام) بالمقارنة بالمقدار 0.1

$$K_{a_1} = \frac{X^2}{0.1}$$

$$X^2 = 0.1 \times K_{a_1}$$

$$X^2 = 0.1 \times 1.1 \times 10^{-7} = 1.1 \times 10^{-8}$$

$$X = 1.0 \times 10^{-4}$$

$$X = [H^+] = [HS^-] = 1.0 \times 10^{-4} \quad mol / L$$

ومن معادلة التفكك الثاني للحمض :

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{--}$$

$$K_{a_2} = \frac{[H^+][S^{--}]}{[HS^-]}$$

$$K_{a_2} = [S^{--}]$$

$$\therefore [S^{--}] = 1.0 \times 10^{-14} \quad mol / L$$

الحاصل الأيوني للماء (K_w) :

يعدّ الماء النقي إلكتروليت ضعيفًا ، وهو موصل ضعيف للتيار الكهربي . وطبقًا لنظرية أرهينيوس ، فإن الماء يتفكك (يتأين) طبقًا للمعادلة التالية :

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad .... (32)$$

" H_3O^+ " هو أيون الهيدرونيم ، وهو عبارة عن أيون هيدروجين (H^+) ذائب في جزئ ماء . وعلى ذلك ، فإنه يمكن كتابة المعادلة السابقة في الصورة البسيطة التالية :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad .... (33)$$

وحيث إن الماء عبارة عن إلكتروليت ضعيف ، وأن تفككه يمثل تفاعلاً متزنًا، فإنه يمكن تطبيق قانون فعل الكتلة عليه ؛ حيث يمكن حساب ثابت الاتزان (K_i) من المعادلة:

$$K_i = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \qquad .... (34)$$

وحيث إن الماء إلكتروليت ضعيف ، أي إن الجزء الذي يتفكك منه صغير جداً،

فإنه يمكن اعتبار أن تركيز الماء وكأنه ثابت ؛ أي إن $[H_2O]$ = ثابت :

$$K_i \times [H_2O] = [H^+][OH^-] \qquad .... (35)$$

$K_i \times$ ثابت $= [H^+][OH^-]$ .... (36)

(عند درجة حرارة ٢٥°م $[H_2O] = 55.5\ mol/l\ ,\ K_i = 1.8 \times 10^{-16}$)

وحيث إن حاصل ضرب ثابت (K_i) فى ثابت $[H_2O]$ هو مقدار ثابت قيمته (10^{-14}) ، وهذا الثابت الجديد يرمز له "K_w" ، وهو ما يعرف بثابت تفكك المـاء أوالحاصل الأيونى للماء .

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \qquad \text{............. (37)}$$

ويعرف الحاصل الأيونى للماء (K_w) بأنه عبارة عن مقدار ثابت ، وهو يساوى حاصل ضرب تركيز أيون الهيدروجين وتركيز أيون الهيدروكسيل ، وهو يساوى قيمة ثابتة مقدراها (10^{-14}) .

$$\therefore [H^+][OH^-] = 10^{-14} \qquad \text{............. (38)}$$

وفى حالة المحاليل المتعادلة ، فإن :

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \qquad \text{............. (39)}$$

أما فى حالة المحاليل الحمضية ، فإن :

$$[H^+] > [OH^-]$$

$$[H^+] > 10^{-7}$$

$$[H^+] = 10^{-6}\ ,\ 10^{-5}\ ,\ 10^{-4}\ ,\ ....$$

أما فى حالة المحاليل القاعدية ، فإن :

$$[H^+] < [OH^-]$$

$$[H^+] < 10^{-7}$$

$$[H^+] = 10^{-8}\ ,\ 10^{-9}\ ,\ 10^{-10}\ .....\ 10^{-14}$$

الرقم الهيدروجينى (الأس الهيدروجيني) : pH

هو اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الهيدروجين $[H^+]$ فى المحلول ، ويعبر عنه رياضيًا بالمعادلة :

$$pH = -\log [H^+] \qquad \text{............. (39)}$$

ويعد الرقم الهيدروجينى دالة فى تركيز أيون الهيدروجين فى المحلول .

الرقم (الأس) الهيدروكسيلى pOH:

هو اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الهيدروكسيل $[OH^-]$ فى المحلول .

ويعبر عنه رياضيًا بالمعادلة :

$$pOH = -\log [OH^-] \qquad \text{............. (40)}$$

الرقم الهيدروجينى للأحماض والقواعد والأملاح

(أ) فى حالة المحاليل المتعادلة

حيث إن : $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$

وبالتعويض عن قيمة $[H^+]$ فى معادلة الأس الهيدروجينى :

$$pH = -\log [H^+]$$
$$pH = -\log 10^{-7}$$
$$pH = 7 \log 10 \qquad (\log 10 = 1)$$
$$pH = 7$$

ويتضح من ذلك ، أن الرقم الهيدروجينى للمحلول المتعادل (وكذلك الماء النقى) هو "7" .

ب - فى حالة المحاليل الحمضية

حيث إن $[H^+] > [OH^-]$

$\therefore [H^+] = 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}$ ....

وبالتعويض عن قيمة $[H^+]$ فى معادلة الرقم الهيدروجينى :

$$pH = -\log [H^+]$$
$$pH = -\log 10^{-6}$$
$$pH = 6 \log 10$$
$$pH = 6$$
$$pH < 7$$

وهكذا ، نجد أنه فى حالة المحاليل الحمضية ، فإن الرقم الهيدروجينى لها يكون أقل من 7 . وكلما زادت الحامضية ، قلت قيمة الرقم الهيدروجينى له .

جـ - فى حالة المحاليل القاعدية

حيث إن $[H^+] < [OH^-]$

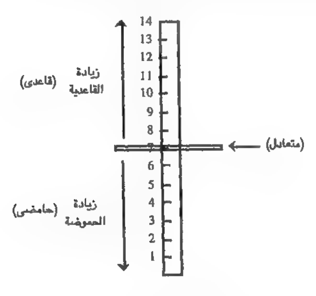
$[H^+] = 10^{-8}, 10^{-9}, 10^{-10}$, ...

وبالتعويض عن قيمة $[H^+]$ فى معادلة الرقم الهيدروجينى :

$$pH = -\log [H^+]$$
$$pH = -\log 10^{-8}$$
$$pH = +8 \log 10$$
$$pH = 8$$
$$\therefore pH > 7$$

أى إنه فى حالة المحاليل القاعدية ، فإن الرقم الهيدروجينى لها يكون أكبر من 7. زادت القاعدية ، كلما زادت قيمة الرقم الهيدروجينى لها .

وهكذا ، ومما سبق يتضح أنه يمكن معرفة نوع المحلول والاستدلال على هويته، من خلال معرفة قيمة الرقم الهيدروجينى (pH) له ، وباستخدام المسطرة التدريجية التالية :



شكل (2-1) : المسطرة التدريجية .

فإذا كان المحلول له رقم هيدروجينى أقل من 7 ، فإن المحلول يكون حامضيًا . فإذا كان لدينا محلولان، أحدهما له رقم هيدروجينى = 5 ، والآخر له رقم هيدروجينى = 3. فإن المحلول الأخير يكون أكثر حامضية ؛ أى إن الحامضية تزداد كلما قلت قيمة الرقم الهيدروجينى .

أما إذا كان المحلول له رقم هيدروجينى أكبر من 7 ، فإن المحلول يكون قاعديًا. وتزداد القاعدية كلما ازدادت قيمة الرقم الهيدروجينى ؛ حتى تصل إلى أعلى قيمة ممكنة وهى "14".

أما إذا كان المحلول له رقم هيدروجينى يساوى 7 ، دلّ ذلك على أن هذا المحلول متعادل .

العلاقة بين pH , pOH

من تعريف الحاصل الأيونى للماء ، فإن :

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} \quad .... (41)$$

وبأخذ اللوغاريتم للطرفين ، فإن :

$$\log[H^+] + \log[OH^-] = \log 10^{-14} \quad .... (42)$$

$$\log[H^+] + \log[OH^-] = -14 \quad .... (43)$$

وبضرب طرفى المعادلة السابقة فى (1-) :

$$- \log [H^+] + (- \log [OH^-]) = 14 \qquad .... (44)$$

ولكن $pOH = - \log [OH^-]$ و $pH = - \log [H^+]$

$$\therefore pH + pOH = 14 \qquad .... (45)$$

أى إن مجموع الرقم الهيدروجينى والرقم الهيدروكسيلى يساوى مقداراً ثابتاً وهو (14) . فإذا عرفت قيمة أحدهما ، يمكن بواسطة العلاقة السابقة حساب قيمة الآخر .

ومن المعادلة : $pH = - \log [H^+]$

وبأخذ عكس اللوغاريتم ، فإنه يمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة التالية:

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

وباستخدام هذه العلاقة ، فإنه يمكن حساب تركيز أيونات الهيدروجين لمحلول معلوم رقمه الهيدروجينى .

أمثلة ومسائل محلولة على pH , pOH

مـــثال (5) :

احسب الرقم الهيدروجينى لمحلول 0.001 ع من حمض الهيدروكلوريك .

الحـــــل:

حيث إن حمض الهيدروكلوريك إلكترواليت قوى ، فإن :

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

$$10^{-3}N \qquad 10^{-3}N \qquad 10^{-3}N$$

$$\therefore [H^+] = 10^{-3}$$

$$pH = - \log [H^+]$$

$$pH = - \log 10^{-3}$$

pH = 3

مـــثال (6) :

احسب الرقم الهيدروجينى لمحلول 0.001 ع من هيدروكسيد الصوديوم .

الحـــــل:

حيث إن هيدروكسيد الصوديوم إلكترواليت قوى ، فإن :

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$

$$10^{-3}N \qquad 10^{-3} \qquad 10^{-3}$$

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}}$$

$$[H^+] = 10^{-11}$$

$$\therefore pH = -\log[H^+]$$

$$pH = -\log 10^{-11}$$

$pH = 11$

مـــثال (7) :

احسب الـ pOH لمحلول تركيز أيون الهيدروجين ، له يساوى (0.05 M) .

الحـــل:

$$[H^+] = 0.05\ M$$

$$pH = -\log[H^+]$$

$$pH = -\log 0.05$$

$$pH = +1.3$$

ولكن :

$$pH + pOH = 14$$

$$\therefore pOH = 14 - pH$$

$$pOH = 14 - 1.3$$

$poH = 12.7$

مـــثال (8) :

احسب تركيز أيون الهيدروجين $[H^+]$ ، وتركيز أيون الهيدروكسيل $[OH^-]$ ، لمحلول $pH = 9$.

الحـــل :

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

وحيث إن

$$pH = 9$$

فإن :

$$\therefore [H^+] = 10^{-9}$$

ولكن

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-9}}$$

$$[OH^-] = 10^{-5}$$

المحاليل المنظمة :

المحاليل المنظمة هى تلك المحاليل ، التى تقاوم التغير فى الرقم الهيدروجينى - من خلال إعادة تنظيم نفسها داخليًا - بحيث يبقى الرقم الهيدروجينى ثابتًا دون تغير ؛ فمثلاً : إضافة نقطة واحدة من محلول (0.2 M) من حمض الهيدروكلوريك إلى لتر من الماء يخفض قيمة الـ (pH) من (7) إلى (5) ولكن ، وعند إضافة الكمية نفسها من الحمض إلى محلول متعادل ، يحتوى على خليط من أملاح الفوسفات ، نجد أن "pH" لا يتغير، ويسمى مثل هذا المحلول بالمحلول المنظم .

وفى الحقيقة ، فإن للمحاليل المنظمة أهمية كبيرة فى كثير من العمليات الحيوية، التى تتم داخل أجهزة الكائنات الحية . فنجد - مثلاً - أن المعدة تؤدى وظيفتها عند مدى معين من الرقم الهيدروجينى ، والذى يتحقق من خلال المحاليل المنظمة . كذلك نجد أن عديدًا من الغدد ، تعمل بكفاءة عند مدى معين من الرقم الهيدروجينى ، فإذا حدث خلل فى ذلك الرقم ، اختل عمل هذه الغدد .

وللمحاليل المنظمة أهمية كبيرة فى الكيمياء التحليلية ، فبعض عمليات الترسيب تتم عند قيم معينة وثابتة من الـ pH ، ولها كذلك أهميته فى التفاعلات اللونية؛ إذ يتوقف تكوين اللون أحيانًا على قيمة الـ pH للمحلول .

والمحلول المنظم - بصفة عامة - يتكون من حمض ضعيف وأحد أملاحه، مثل : حمض الخليك وخلات الصوديوم ، أو من قاعدة ضعيفة وأحد أملاحها، مثل : هيدروكسيد الأمونيوم وكلوريد الأمونيوم .

تأثير إضافة قليل من حمض قوى أو قاعدة قوية إلى محلول منظم

عند إضافة قليل من حمض قوى أو قاعدة قوية ، إلى محلول منظم ، مثل : (حمض الخليك وخلات الصوديوم) ، فإن الـ pH لذلك المحلول المنظم تبقى تقريبًا ثابتة، ويمكن تفسير ذلك على النحو التالى :

تتفكك محتويات المحلول المنظم على النحو التالى :

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \quad .... (46)$$

$$CH_3COONa \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+ \quad .... (47)$$

وكما هو واضح ، فإن حمض الخليك وهو حمض ضعيف قد تفكك جزئيًا، ونشأت حالة اتزان بين الأيونات الناتجة والجزء غير المتفكك من الحمض ، بينما نجد أن ملح خلات الصوديوم قد تفكك كلية إلى أيوناته (تعدّ معظم الأملاح إلكتروليتات قوية) .

وعند إضافة قليل من حمض HCl ، وهو حمض قوى ، فإنه يتفكك فى المحلول كلية إلى أيوناته :

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^- \quad ....(48)$$

وهكذا ، نجد أن أيونات الهيدروجين (H^+) تزداد فى المحلول نتيجة تفكك الحمض . وطبقًا لمبدأ لوشاتيليه ، فإن اتزان الحمض فى المعادلة (46) سوف يختل ويسير التفاعل فى الاتجاه الخلفى ، حيث

تختفى كمية من أيونات الهيدروجين نتيجة اتحادها مع أيونات الخلات . وهكذا يبقى تركيز أيونات الهيدروجين فى المحلول تقريبا ثابتاً . وهكذا ، تبقى قيمة الـ pH للمحلول تقريبًا ثابتة ، رغم إضافة قليل من الحمض القوى إلى المحلول .

أما عند اضافة قليل من قاعدة قوية ، مثل : هيدروكسيد الصوديوم ، NaOH ، فإنها تتفكك فى المحلول تفككًا تامًا :

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^- \qquad \text{......... (49)}$$

ونجد أن أيونات الهيدروكسيل شرهة جداً لأيونات الهيدروجين (الموجودة فى حالة اتزان فى معادلة تفكك حمض الخليك) ، حيث تتحد معها لتكون جزيئات الماء المتعادل :

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \qquad \text{......... (50)}$$

وهكذا ، يحدث خلل فى معادلة الاتزان لحمض الخليك ، ينتج عنه ، وطبقًا لمبدأ لوشاتيليه ، يسير التفاعل فى الاتجاه الأمامى ، حيث يتفكك حمض الخليك ، وتنتج أيونات هيدروجين $[H^+]$ تعوض تلك التى اتحدت مع أيون الهيدروكسيل . وهكذا تبقى أيونات الهيدروجين فى المحلول ثابتة ، وتبقى أيضا قيمة الـ pH للمحلول ثابتة تقريباً .

حساب قيمة pH لمحلول منظم

نفرض أنه لدينا حمض ضعيف "HA" ، وأحد أملاحه وهو "NaA" حيث يتفكك الحمض الضعيف تفككًا جزئيًا ، بينما يتفكك الملح تفككًا تامًا ، طبقًا لما يلى :

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad \text{......... (51)}$$

$$NaA \longrightarrow Na^+ + A^- \qquad \text{......... (52)}$$

وحيث إن الحمض يتفكك جزئيًا ، وبتطبيق قانون فعل الكتلة ، فإنه يمكن التعبير عن ثابت تفكك هذا الحمض كما يلى :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad \text{......... (53)}$$

وحيث إن درجة تفكك الحمض ضعيفة ، فإن تركيز $[A^-]$ الناتجة عن تفككه تكون قليله جداً بالنسبة لتركيز $[A^-]$ الناتجة من تفكك الملح . وبالتالى يكون تركيز $[A^-]$ فى المحلول مساويًا لتركيز الملح [Salt] . وكذلك ، فإن [HA] يعتبر ثابتًا ، حيث إن الجزء المتفكك منه صغير جداً .

وعلى ذلك ، وفى المعادلة السابقة ، يمكن التعويض عن :

$$[salt] = [A^-]$$

$$[acid] = [HA]$$

$$\therefore K_a = [H^+]\frac{[salt]}{[acid]} \qquad \text{......... (54)}$$

وبأخذ اللوغاريتم للطرفين ، فإن :

$$\log K_a = \log\left[H^+\right] + \log \frac{[salt]}{[acid]} \quad \text{......... (55)}$$

بضرب الطرفين × 1−

$$-\log K_a = -\log\left[H^+\right] - \log \frac{[salt]}{[acid]} \quad \text{......... (56)}$$

$$pK_a = pH - \log \frac{[salt]}{[acid]} \quad \text{......... (57)}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[salt]}{[acid]} \quad \text{.........(58)}$$

وحيث إن ثابت تأين الحمض " K_a " مقدار ثابت ، فإن المقدار (pK_a) يكون أيضًا مقدارًا ثابتًا ، ويتضح أن قيمة الـ pH لأى محلول منظم ، تعتمد فقط على النسبة $\frac{[salt]}{[acid]}$ ؛ أى النسبة بين تركيزى الملح والحمض .

ويوضح جدول (2-1) قيم (pH) لمحلول منظم ، يتكون من حمض الخليك وخلات الصوديوم ، ذات تركيزات مختلفة من ملح الخلات .

جدول (2-1) : قيم الأس الهيدروجينى لمحلول منظم عند تركيزات مختلفة من الملح .

	$[CH_3COONa]$	$[CH_3COOH]$	[salt]/[acid]	pH
1	0.01	0.10	0.1	3.74
2	0.05	0.10	0.5	4.44
3	0.10	0.10	1.5	4.74
4	0.50	0.10	5.0	5.44
5	1.00	0.10	10.5	5.74

وبتطبيق العلاقة بين pH لمحلول منظم ، pK_a للحمض الضعيف فى حالة المحاليل المنظمة أرقام 1، 3 ، 5 ، فى الجدول السابق [pK_a لحمض الخليك = 4.74]:

$$pH = pK_a + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$

$$pH_{(1)} = 4.74 + \log 0.1 = 4.74 - 1.00 = 3.74$$

$$pH_{(3)} = 4.74 + \log 1.0 = 4.74 + 0.00 = 4.74$$

$$pH_{(5)} = 4.74 + \log 10.0 = 4.74 + 1.00 = 5.74$$

ومن النتائج السابقة ، نستنتج ما يلى :

(1) عندما تكون النسبة $\frac{[salt]}{[acid]} = 1.0$ ، فإن $pH = pK_a$

(2) عندما تكون النسبة $\frac{[salt]}{[acid]} = 0.1$ ، فإن $pH = pK_a - 1$

(3) عندما تكون النسبة $\frac{[salt]}{[acid]} = 10$ ، فإن $pH = pK_a + 1$

ومن ذلك يتضح ، أنه يمكن تحضير عدة محاليل منظمة ، تختلف فى قيمة الـ pH لها بالتحكم فى نسبة $\frac{[salt]}{[acid]}$ فى المحلول المنظم .

ومما هو جدير بالذكر أن المحاليل البيولوجية ، والتى تتم فيها معظم العمليات الحيوية فى جسم الإنسان تكون ذات طبيعة منظمة ، وعادة ما يكون مدى الـ pH اللازم للنشاط الحيوى الطبيعى محكماً جداً، وفى مدى ضيق للغاية . وعلى سبيل المثال : فإن الاتزان الموجود داخل جسم الإنسان بالنسبة لملحى الكربونات والبيكربونات هو المسئول عن حفظ قيمة الـ pH للدم فى حدودها الطبيعية ، والتى تتراوح بين (7.44 - 7.35) . والمسئول عن ذلك هو الطبيعة المنظمة لملحى الكربونات والبيكربونات، والتى يمكن اعتبارهما كمحلول منظم مكون من : (HCO_3^-) - يمكن اعتباره حمضًا ضعيفًا - و (CO_3^{2-}) ، يمكن اعتباره ملحاً للحمض الضعيف . والنسبة بينهما $[CO_3^{2-}] / [HCO_3^-]$ = مقدار ثابت . ينشأ عن ذلك ثبات قيمة الـpH لدم الإنسان عند المدى السابق الإشارة اليه .

وعند تغير قيمة الـ pH لدم الإنسان عن المدى المذكور لأى سبب ، فإن الدم سوف يفقد قدرته على نقل الأكسجين من الرئتين إلى خلايا الجسم ، مما قد يؤدى إلى الوفاة .

وتجدر الإشارة إلى أن للمحاليل المنظمة مجالاً محدوداً تعمل فى مداه ، وقد يصل هذا المجال إلى حدود وحدتين فقط من وحدات الرقم الهيدروجيني. وكذلك ، نذكر أن التخفيف لا يؤثر فى قيمة الـ pH للمحلول المنظم .

أمثلة محلولة

مــــثال (9) :

احسب قيمة "pH" لمحلول منظم مكون من حمض الخليك وخلات الصوديوم، تركيز كل منهما (0.1 M) ، علماً بأن $(K_a = 1.75 \times 10^{-5})$.

الحـــــل :

$$pK_a = -\log K_a$$
$$= -\log 1.75 \times 10^{-5}$$
$$pK_a = 3.76$$

ولكن :

$$pH = pK_a + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$
$$pH = 3.76 + \log \frac{0.1}{0.1}$$
$$pH = 3.76$$

مـــثال (10) :

إذا كان ثابت تأين حمض "HF" هو $\left(3.53 \times 10^{-4}\right)$.

احسب pH لمحلول يتكون من خلط (0.125 M of HF) مع (0.25 M of NaF) فى محلول حجمه (200 ml) .

الحـــــل:

$$pK_a(HF) = -\log K_a(HF) = -\log 3.53 \times 10^{-4}$$
$$pK_a = 2.45$$
$$[HF] = \frac{0.125}{200} \times 1000 = 0.625\ M$$

$$[NaF] = \frac{0.25}{200} \times 1000 = 1.25\ M$$
$$pH = pK_a + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$
$$pH = 2.45 + \log \frac{1.25}{0.625}$$
$$pH = 2.45 + 0.30 = 2.75$$

الأدلــــة Indicators :

الأدلة هى عبارة عن أحماض أو قواعد عضوية ضعيفة ملونة أو غير ملونة، يتغير لونها حسب المدى الهيدروجينى الموجودة فيه .

وتستخدم الأدلة فى عمليات المعايرة بين الأحماض والقواعد لتعيين نقطة التعادل (التكافؤ) . ولكل دليل مدى للرقم الهيدروجينى يتغير لون الدليل خلاله ، ولذلك يجب اختيار الدليل المناسب لكل عملية معايرة.

ويوضح الجدول (2-2) أمثلة لبعض الأدلة المستخدمة فى عمليات المعايرة وألوانها فى الوسط الحمضى والوسط القاعدى ، ومدى الرقم الهيدروجينى الذى يتغير عنده لون الدليل .

جدول (2-2) : بعض الأدلة المستخدمة في عمليات المعايرة .

	الدليل	رمزه	نوعه	لونه فى الوسط الحمضى	لونه في الوسط القاعدى	مدى الرقم الهيدروجينى لتغير اللون	نوع المعايرة المستخدم فيها الدليل
١	فينول فيثالين Phenol Phthalin	ph. ph.	حمض ضعيف	عديم اللون	أحمر وردى	10.5 - 8.3	حمض قوى + قاعدة قوية حمض ضعيف + قاعدة قوية
٢	ميثيل البرتقالي Methyl Orange	M.O.	قاعدة ضعيفة	أحمر	أصفر	4.4 -3.1	حمض قوى + قاعدة قوية حمض قوية + قاعدة ضعيفة
٣	الميثيل الأحمر Methyl Red	M.R.	قاعدة ضعيفة	أحمر	أصفر	6.3 - 4.2	حمض قوى + قاعدة قوية
٤	عباد الشمس	L.P.	قاعدة ضعيفة	أحمر	أزرق	7 - 5	حمض قوى + قاعدة قوية

ميكانيكية عمل الأدلة في الأوساط الحمضية والقاعدية

أ – دليل الفينول فيثالين (ph. ph.) :

دليل الفينول فيثالين هو عبارة عن حمض عضوى ضعيف ، نرمز له بالرمز (HIn) ، وهو يتفكك طبقًا للمعادلة التالية :

$$HIn \rightleftharpoons H^+ + In^- \qquad .... (59)$$

(عديم اللون) (وردى)

والدليل نفسه عديم اللون ، وحيث إن تأينه ضعيف ، فإن تركيز الأيونات الملونة (In^-) الناتجة من تأينه يكون قليلاً وغير كافٍ لتلوين المحلول .

وفى حالة وجود الدليل فى وسط حمضى ، حيث يكون تركيز أيون الهيدروجين كبيراً نسبياً ، فإن الاتزان فى المعادلة السابقة سوف يختل . وطبقًا لمبدأ لوشاتيليه ، يسير التفاعل فى الاتجاه الخلفى ، وهو اتجاه تكوين (HIn) غير المتأين عديم اللون . (أى يكون الدليل عديم اللون فى الوسط الحمضى) .

أما فى حالة وجود الدليل فى وسط قاعدى ، حيث يكون تركيز أيون الهيدروكسيل (OH^-) كبيراً نسبياً ، فإن أيونات (OH^-) تتحد مع أيونات $[H^+]$ لتكوين الماء ، حيث يقل تركيز $[H^+]$ فى المحلول ، ويختل الاتزان فى المعادلة السابقة. وطبقًا لمبدأ لوشاتيليه ، يسير التفاعل فى الاتجاه الأمامى ، وهو اتجاه تفكك (HIn) ؛ حيث يزداد تركيز أيونات (In^-) الملونة فى المحلول بالدرجة ، التى تلون المحلول باللون الوردى ؛ (أى يكون الدليل وردياً فى الوسط القاعدى) .

وهكذا ، وطبقاً لمبدأ لوشاتيليه ، فإن تركيز أيون الهيدروجين $[H^+]$ فى المحلول سيحدد

اتجاه هذا الاتزان . ففى الوسط الحامضى حيث يكون $[H^+]$ كبيراً ، فإن الاتزان سوف يزاح ناحية اليسار . وفى الوسط القاعدى حيث يكون $[H^+]$ قليلاً ، فإن الاتزان سوف يزاح ناحية اليمين .

وبتطبيق قانون فعل الكتلة على معادلة تأين الدليل، يمكن الحصول على ثابت تفكك الدليل (K_{ind}) :

$$K_{ind} = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]} \qquad \text{.......... (60)}$$

أو

$$[H^+] = K_{ind}\,\frac{[HIn]}{[In^-]} \qquad \text{.......... (61)}$$

ويتضح من هذه العلاقة أن النسبة بين تركيز المتكونين (HIn) و (In^-) تتعلق مباشرة بتركيز أيون الهيدروجين $[H^+]$.

ب - **دليل الميثيل البرتقالى (M. O.) :**

دليل الميثيل البرتقالى هو عبارة عن قاعدة عضوية ضعيفة ، نرمز لها بالرمز (MOH) ، وهى تتفكك طبقًا المعادلة التالية :

$$\underset{(\text{أصفر})}{MOH} \rightleftharpoons \underset{(\text{أحمر})}{H^+} + OH^- \qquad \text{.......... (62)}$$

فى الوسط الحمضى ، حيث يكون تركيز أيون الهيدروجين كبيراً نسبياً ، فإن أيونات (OH^-) تتحد مع أيونات (H^+) لتكوين الماء ، وبالتالى يقل تركيز (OH^-) فى المحلول ، ويختل الاتزان فى المعادلة السابقة . وطبقًا لمبدأ لوشاتيليه يسير التفاعل فى الاتجاه الأمامى ، وهو اتجاه تفكك (MOH) ؛ حيث يزداد تركيز أيونات (M^+) ذات اللون الأحمر فى المحلول (لون الدليل فى الوسطى الحمضى هو اللون الأحمر) .

أما عند وجود الدليل فى الوسط القاعدى ، فإن تركيز (OH^-) يزداد فى المحلول . ويختل الاتزان الممثل فى المعادلة السابقة ، ويسير التفاعل فى الاتجاه الخلفى، وهو اتجاه تكوين (MOH) غير المتأين الأصفر اللون . (لون الدليل فى الوسط القاعدى هو اللون الأصفر) .

تأثير الأيون المشترك : (The Common Ion Effect)

بفرض أنه لدينا محلول إلكتروليت ضعيف ، وليكن مثلاً : حمض الخليك ، والذى يتفكك طبقًا للمعادلة التالية :

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \qquad \text{......... (63)}$$

فإذا أضفنا إلى هذا المحلول إلكتروليت قوياً ، يحتوى على أحد أيونات الحمض الضعيف (أيون مشترك بين الإلكتروليت القوى والحمض الضعيف) ، مثل : ملح خلات الصوديوم ، CH_3COONa ، والذى يتفكك كلية طبقًا للمعادلة :

$$CH_3COONa \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+ \qquad ....(64)$$

فإن تركيز أيون الخلات (CH_3COO^-) سوف يزداد فى المحلول . وطبقًا لمبدأ لوشاتيليه ، فإن الاتزان فى معادلة تفكك الحمض سوف يختل . وطبقًا لمبدأ لوشاتيليه ، فإن التفاعل يسير فى الاتجاه الذى يقلل من تركيز أيون (CH_3COO^-) ؛ أى إن التفاعل يسير فى الاتجاه الخلفى ، حيث يتحد أيون الخلات مع أيون الهيدروجين ليكونا الحمض غير المتأين . وينتج عن ذلك خفض تأين الحمض .

ويطلق على خفض تأين إلكتروليت ضعيف فى محلوله ، نتيجة إضافة أحد أيوناته تعبير «تأثير الأيون المشترك» .

ويلاحظ أنه من الممكن جعل محلول الحمض الضعيف فى الماء متعادلاً أو قلويًا، بإضافة ملح يشترك معه بأيون . وبالعكس ، يمكن جعل محلول القاعدة الضعيفة حمضيًا بإضافة ملح يشترك بأيون .

ويمكن دراسة تأثير الأيون المشترك على تفكك القواعد الضعيفة بالأسلوب السابق نفسه ، والمتبع فى حالة الحمض الضعيف ، على النحو التالى : بفرض أنه لدينا محلول يحتوى على قاعدة ضعيفة مثل هيدروكسيد الأمونيوم (NH_4OH) ، فإذا أضفنا إلى هذا المحلول أحد الأملاح الذى يشترك معها فى أيون الأمونيوم (NH_4^+) ، وليكن ملح كلوريد الأمونيوم ، فإنه يمكن التعبير عن الأيونات والاتزانات الموجودة داخل المحلول على النحو التالى :

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad ....(65)$$

$$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^- \qquad ....(66)$$

ونتيجة زيادة تركيز أيون (NH_4^+) فى المحلول ، وطبقًا لمبدأ لوشاتيليه فإن تفكك القاعدة سوف ينخفض نتيجة ذلك .

وبتطبيق قانون فعل الكتلة على تفكك القاعدة الضعيفة ، فإنه يمكن حساب ثابت تفكك القاعدة الضعيفة " K_b " :

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} \qquad ....(67)$$

وفى الحقيقة فإنه يمكن اعتبار المحلول السابق كمحلول منظم ، حيث يمكن تطبيق جميع المعالجات ، التى تمت عند دراستنا للمحاليل المنظمة .

التحلل المائى للأملاح (التميؤ) Hydrolysis

يعرف التحلل المائى للملح بأنه : «تفاعل الماء مع الملح أو أحد شقيه» ، وحيث إن كل ملح من الأملاح يتكون من شق حمضى وآخر قاعدى ، لهذا فقد يكون المحلول الناتج حامضيًا أو متعادلاً أو قاعديًا – بالنسبة لعباد الشمس– تبعًا لنوع الملح المذاب .

ويمكن تقسيم الأملاح إلى أربعة أنواع ، حسب طريقة تكوينها (الملح يتكون من تعادل حمض مع قاعدة) :

1 – ملح ناتج من تعادل حمض قوى مع قاعدة قوية .

2 – ملح ناتج من تعادل حمض ضعيف مع قاعدة قوية .

3 – ملح ناتج من تعادل حمض قوى مع قاعدة ضعيفة .

4 – ملح ناتج من تعادل حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة .

أولاً : تميؤ ملح مشتق من تعادل حمض قوى مع قاعدة قوية :

مثال ذلك :

ملح كلوريد الصوديوم ، NaCl ، والذى ينتج من تعادل حمض الهيدروكلوريك مع هيدروكسيد الصوديوم ، طبقًا للمعادلة التالية :

$$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O \qquad .... (68)$$

وملح كلوريد الصوديوم هو إلكتروليت قوى ، وهو تام التفكك فى الماء (يعدّ الماء إلكتروليت ضعيفًا)، ويمكن تمثيل تفكك كلوريد الصوديوم والماء على النحو التالى :

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^- \qquad .... (69)$$

$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+ \qquad .... (70)$$

وبدراسة الأيونات الموجودة فى المحلول وإمكانية إتحادها ، نجد أن أيونات $[H^+]$ وأيونات (Cl^-) لا تتحد مع بعضها لتكوين حمض (HCl) لأنه حمض قوى ويبقى فى المحلول متفككاً على هيئة أيوناته ، كذلك لا تتحد أيونات (Na^+) وأيونات (OH^-) لتكوين (NaOH) . وبالتالى تبقى تركيزات كل من $[H^+]$ و (OH^-) ثابتة، وهى فى الوقت نفسه متساوية ، وبالتالى يكتسب المحلول صفة التعادل .

ثانياً : تميؤ ملح مشتق من تعادل حمض ضعيف مع قاعدة قوية :

مثال ذلك :

ملح خلات الصوديوم ، CH_3COONa ، والذى ينتج من تعادل حمض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم ، طبقًا للمعادلة التالية :

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O \qquad ....(71)$$

وحيث إن خلات الصوديوم ملح قوى يتفكك كلية فى الماء ، فنجد أن :

$$CH_3COONa \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+ \qquad ... (72)$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad .... (73)$$

$$\Updownarrow \qquad \uparrow$$

$$CH_3COOH \qquad NaOH$$

فنجد أن أيونات (Na^+) لا تتحد مع أيونات (OH^-) ، وبالتالى يبقى تركيز (OH^-) ثابتًا فى المحلول، بينما تتحد بعض أيونات(H^+) مع أيونات (CH_3COO^-) لتكوين حمض الخليك غير المتفكك ، وبالتالى يقل تركيز (H^+) عن تركيز (OH^-) ؛ أى إن $[H^+] < [OH^-]$ ، وبالتالى يكتسب المحلول الصفة القاعدية .

ثالثا : تميؤ ملح مشتق من تعادل حمض قوى مع قاعدة ضعيفة :

مثال ذلك :

ملح كلوريد الأمونيوم ، NH_4Cl ، والذى ينتج من تعادل حمض الهيدروكلوريك مع هيدروكسيد الأمونيوم ، طبقًا للمعادلة التالية :

$$NH_4OH + HCl \longrightarrow NH_4Cl + H_2O \quad ... (74)$$

ويتفكك ملح كلوريد الأمونيوم والماء ، طبقًا للمعادلات التالية :

$$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^- \quad ... (75)$$

$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+ \quad .... (76)$$

$$\Updownarrow \qquad \uparrow$$

$$NH_4OH \qquad HCl$$

وكما هو معروف ، فإن أيونات (H^+) لا تتحد مع أيونات (Cl^-)، وبالتالى يبقى تركيز أيونات (H^+) ثابتًا فى المحلول ، بينما تتحد بعض أيونات (OH^-) مع أيونات (NH_4^+) لتكوين هيدروكسيد الأمونيوم غير المتفككة ، وبالتالى يقل تركيز أيونات (OH^-) عن تركيز (H^+) ؛ أى إن $[OH^-] < [H^+]$ ، وبالتالى يكتسب المحلول الصفة الحمضية .

رابعاً : تميؤ ملح مشتق من تعادل حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة :

مثال ذلك :

ملح خلات الأمونيوم ، CH_3COONH_4 ، والذى ينتج من تعادل حمض الخليك مع هيدروكسيد الأمونيوم ، طبقًا للمعادلة التالية :

$$CH_3COOH + NH_4OH \longrightarrow CH_3COONH_4 + H_2O \quad .. (77)$$

ويتفكك ملح خلات الأمونيوم والماء ، طبقًا للمعادلات التالية :

$$CH_3COONH_4 \longrightarrow CH_3COO^- + NH_4^+ \quad ... (78)$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad .... (79)$$

$$\Updownarrow \qquad \Updownarrow$$

$$CH_3COOH \qquad NH_4OH$$

وفى هذه الحالة تتحد بعض أيونات (OH^-) مع أيونات (NH_4^+) لتكوين هيدروكسيد الأمونيوم الضعيفة ، وكذلك تتحد بعض أيونات (H^+)مع أيونات (CH_3COO^-) لتكوين حمض الخليك الضعيف .

وفى الحقيقة فإن نوع وصفة المحلول الناتج يتوقف على درجة تفكك كل من الحمض والقاعدة الضعيفة . ونجد أنه هنا – وفى هذه الحالة – تظهر الثلاثة أنواع السابق شرحها ، وهى على النحو التالى :

الحالة الأولى :

إذا كانت درجة تفكك الحمض الضعيف أكبر من درجة تفكك القاعدة الضعيفة، وبالتالى يكون $[H^+]$ $[OH^-]$< ، وفى هذه الحالة يكتسب المحلول الصفة الحمضية .

الحالة الثانية :

إذا كانت درجة تفكك الحمض الضعيف أقل من درجة تفكك القاعدة الضعيفة، وبالتالى يكون $[H^+]$ $[OH^-]$ > ، وفى هذه الحالة يكتسب المحلول الصفة القاعدية.

الحالة الثالثة :

إذا كانت درجة تفكك الحمض الضعيف تعادل درجة تفكك القاعدة الضعيفة. وبالتالى يكون $[H^+]$ $[OH^-]$ = ، وفى هذه الحالة يكتسب المحلول صفة التعادل .

الاتزان الأيوني غير المتجانس

حاصل الإذابة (لملح شحيح الذوبان)Solubility product .

عند إذابة ملح شحيح الذوبان فى الماء ، فإنه يحدث اتزان بين الملح غير الذائب وأيونات الجزء الذائب من الملح ، وهذا الجزء الذائب يتفكك تفككا كليًا إلى أيوناته. ويقال فى هذه الحالة أنه لدينا الآتى اتزان غير متجانس بين الأيونات فى المحلول والملح غير الذائب (الصلب)

فعند إضافة ملح كلوريد الفضة (AgCl) – القليل الذوبان – إلى الماء ، فإن جزءًا منه يذوب ، وتنشأ حالة اتزان بين الملح غير الذائب والجزء المذاب من الملح ، والذى يتفكك – فى التو – كلية إلى أيوناته ، وهكذا تنشأ حالة الاتزان بين الأيونات الناتجة من تفكك الجزء الذائب من الملح ، وهى أيونات (Ag^+) و (Cl^-) مع الملح غير الذائب طبقًا للمعادلة التالية :

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons AgCl_{(dissolve)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \quad ... (80)$$

(صلب) (ذائب) (أيوناته)

وعلى هذا ، فإن $AgCl_{(dissolve)}$ ، لا وجود له حقيقة ، لأنه بمجرد حدوث الذوبان يحدث التفكك ، ويمكن تمثيل المعادلة السابقة كما يلى :

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \quad ...(81)$$

ويمكن التعبير عن ثابت الاتزان فى هذه الحالة كما يلى :

$$K_c = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]} \quad ....(82)$$

$$K_c \cdot [AgCl] = [Ag^+][Cl^-] \quad ....(83)$$

وحيث إن $[AgCl]$ يمكن اعتباره ثابتًا (لأن درجة تفككه ضعيفة جدًا) فإن المقدار $(K_c \cdot [AgCl])$ ، قيمة ثابتة تعرف بحاصل الإذابة ويرمزله بالرمز K_{sp}:

$$K_c \cdot [AgCl] = K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] \quad ....(84)$$

ويعرف حاصل الإذابة (K_{sp}) لملح شحيح الذوبان بأنه مقدار ثابت عند درجة الحرارة الثابتة ، وهو عبارة عن حاصل ضرب تركيزات الأيونات (مرفوعًا لأس عددها) الناتجة من الملح والموجودة فى حالة اتزان مع الملح غير الذائب (الصلب) فى محلوله المشبع .

ويوضح الجدول (2-3) قيم حاصل الإذابة (K_{sp}) لبعض الأملاح شحيحة الذوبان عند 25°C .

جدول (2-3) : حاصل الإذابة (K_{sp}) لبعض الأملاح عند 25°C .

Salt	K_{SP}	Salt	K_{SP}
$Ba SO_4$	1.1×10^{-10}	$pb Cl_2$	1.6×10^{-5}
$Ca SO_4$	2.4×10^{-5}	$Hg_2 Cl_2$	1.1×10^{-18}
$Ag_2 SO_4$	1.2×10^{-5}	$Ag Cl$	1.7×10^{-10}
$Ba F_2$	2.4×10^{-5}	$pb Br_2$	4.6×10^{-6}
$Ca F_2$	3.9×10^{-11}	$Ag Br$	5.0×10^{-13}
$pb F_2$	4.0×10^{-8}	$Ba CO_3$	1.6×10^{-9}
$Ag_2 CO_3$	8.2×10^{-12}	$pb CO_3$	1.5×10^{-15}

أهمية حاصل الإذابة في عمليات الترسيب

أولاً : يمكن استخدام قيم حاصل الإذابة لمعرفة إمكانية تكوين راسب، عند خلط محلول ملح مع محلول ملح آخر .

وحتى نوضح المقصود من هذا ، نأخذ المثال التالى :

عند إضافة محلول نترات الفضة إلى محلول كلوريد الصوديوم ، فإنه سوف يتكون راسب من كلوريد الفضة ($AgCl$) طبقًا للمعادلة :

$$AgNO_3 + NaCl \longrightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3 \quad .... (85)$$

ولكى يتكون هذا الراسب ، فإنه لابد وأن يكون حاصل ضرب تركيز أيون الفضة ، $[Ag^+]$ ، فى تركيز أيون الكلوريد ، $[Cl^-]$ أكبر من حاصل الإذابة لملح كلوريد الفضة ، أى إنه إذا كان الحاصل الأيونى ($[Ag^+][Cl^-]$) أكبر من حاصل الإذابة ، K_{sp} ، لكلوريد الفضة ، فإنه يحدث ترسيب لكلوريد الفضة.

أما إذا كان الحاصل الإيونى : $K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$ ، لكلوريد الفضة ، فإنه لايحدث ترسيب ، وإنما يكون لدينا محلول مشبع بملح كلوريد الفضة ، وهو فى الوقت نفسه لا يقبل إذابة مزيد من هذا الملح (تنشأ حالة اتزان).

أما إذا كان الحاصل الإيونى : $K_{sp} > [Ag^+][Cl^-]$ ، لكلوريد الفضة ، فإنه لايحدث ترسيب ، وإنما يكون لدينا محلول غير مشبع من كلوريد الفضة، وهوبالتالى يقبل إذابة مزيد من الملح ، (أى يحدث ذوبان).

وهكذا، يمكن القول بأن الراسب يمكن تكوينه فقط فى حالة المحاليل فوق المشبعة. وعلى هذا الأساس، فمعرفة مقدار الحاصل الأيونى لمحلول ما يخبرنا ما إذا كان من الممكن تكون راسب من عدمه .

ويمكن تلخيص ما سبق فيما يلى :

(1) إذا كان الحاصل الأيونى < K_{sp} ، فإنه يكون لدينا محلول غير مشبع ، ولايحدث ترسيب (يحدث ذوبان) .

(2) إذا كان الحاصل الأيونى > K_{sp} ، فإنه يكون لدينا محلول فوق مشبع ، ويحدث ترسيب .

(3) إذا كان الحاصل الأيونى = K_{sp} ، فإنه لايحدث ترسيب (محلول متزن).

ثانيا : يمكن الاستفادة أيضاً من قيم حاصل الإذابة للأملاح المختلفة فى إمكانية فصل الأيونات عن بعضها ، عند وجودها فى خليط .

وكمثال على ذلك ، فإنه عند إضافة محلول يحتوى على أيونات الكلوريد (Cl^-) إلى محلول آخر يحتوى خليطاً من أيونات الصوديوم والفضة (Ag^+ , Na^+) فإنه يتكون راسب من كلوريد الفضة . وعلى ذلك يمكن فصل أيونات (Ag^+) ؛ حيث إن ($AgCl$) يكون على هيئة راسب ، بينما ($NaCl$) يكون ذائباً فى المحلول . وبالتالى يمكن إجراء عملية فصل أيونات (Cl^-) على هيئة ($AgCl$) صلب بواسطة الترشيح .

$$Na^+ + Ag^+ + Cl^- \longrightarrow Na^+Cl^- + AgCl\downarrow \quad ... (86)$$

(أيونات)   (ذائب)   (راسب)

وفي بعض الأحيان ، يمكن فصل الكاتيونات عن بعضها ، حتى ولو كانت كلها ذات قابلية للترسيب ، ولكنهم يختلفون في قيمة حاصل الإذابة للراسب المتكون . فعلى سبيل المثال ، فإن ملحى $CaSO_4$ و $BaSO_4$، كلاهما له قابلية بسيطة للذوبان ؛ حيث إن:

$$K_{sp}(CaSO_4) = 2.4 \times 10^{-5} \quad \text{و} \quad K_{sp}(BaSO_4) = 1.1 \times 10^{-10}$$

وعلى ذلك، فإنه إذا كان لدينا محلول يحتوى على تركيزين متساويين لكل من أيونات Ca^{2+} و Ba^{2+}، فإنه عند إضافة محلول يحتوى على أيونات الكبريتات (SO_4^{2-}) تدريجياً ، فإن كبريتات الباريوم سوف يترسب أولاً . وعلى ذلك ، فإنه يمكن فصل أيوني Ca^{2+} و Ba^{2+} ، وذلك بالتحكم في تركيز أيون الكبريتات؛ حيث تترسب كبريتات الباريوم ، وتظل كبريتات الكالسيوم ذائبة في المحلول . ويمكن الفصل بالترشيح كما سبق أن وضحنا .

أمثلة محلولة

مثال (11):

إذا كانت إذابة أيودات الرصاص ، $pb(IO_3)_2$ ، هى 4×10^{-5} mole/l عند 25°C ، فما حاصل الإذابة لهذا الملح ؟

الحل:

$$pb(IO_3)_2 \rightleftharpoons pb^{2+} + 2IO_3^-$$

$$X \qquad 2X$$

$$(4 \times 10^{-5}) \qquad 2 \times 4 \times 10^{-5}$$

$$[pb^{2+}] = 4 \times 10^{-5} M , [IO_3^-] = 2 \times 4 \times 10^{-5} = 8 \times 10^{-5}$$

$$K_{sp} = [pb^{2+}][IO_3]^2 = (4 \times 10^{-5}) \times (8 \times 10^{-5})^2$$

$$K_{sp} = 2.56 \times 10^{-13}$$

مثال (12):

احسب إذابة ملح كلوريد الفضة بالمول / لتر عند درجة 25°C ، إذا علمت أن K_{sp} لكلوريد الفضة يساوى 1.7×10^{-10} .

الحل :

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$$x \qquad x$$

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

$$1.7 \times 10^{-10} = X \cdot X$$

$$X^2 = 1.7 \times 10^{-10}$$

$$X = 1.3 \times 10^{-5} \ \ mol/l$$

وبذلك فإن إذابة ملح كلوريد الفضة = $[Ag^+]$ أو $[Cl^-]$ ؛ إي إنها تساوى 1.3×10^{-5} .

مـــثال (13):

احسب تركيز كل من أيون (Ag^+) و (CrO_4^{2-}) في محلول مشبع من كورما الفضة $Ag_2\,CrO_4$ عند درجة 25°C ، علماً بأن K_{sp} للمحلول تساوى 1.92×10^{-12} .

الحـــــل :

$$Ag_2\,CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

$$(2\,X) \qquad (X)$$

$$[Ag^+] = 2\,X \quad و \quad [CrO_4^{2-}] = X$$

$$K_{sp} = [Ag^+]^2\,[CrO_4]$$

$$1.92 \times 10^{-12} = (2X)^2\,(X)$$

$$4\,X^3 = 1.92 \times 10^{-12}$$

$$X^3 = 0.48 \times 10^{-12}$$

$$X = 7.8 \times 10^{-3}$$

$$\therefore [Ag^+] = 2X = 2 \times 7.8 \times 10^{-3} = 15.6 \times 10^{-3}\ M$$

$$[Ag^+] = 1.56 \times 10^{-4}\ M$$

$$[CrO_4^{2-}] = X = 7.8 \times 10^{-3}\ M$$

مـــثال (14) :

وضح هل تترسب كبريتات الرصاص $(pb\ SO_4)$ عند إضافة 100 ml. من محلول 0.003 M نترات رصاص $(pb\ NO_3)$ إلى 400 ml. من محلول 0.04 M كبريتات صوديوم $(Na_2\ SO_4)$ ، علماً بأن K_{sp} لكبريتات الرصاص هو 2×10^{-8} .

الحــــل:

$$[pb^{2+}] \text{ in } 100 \text{ ml} = \frac{0.003}{1000} \times 100 = 3 \times 10^{-4}\ M$$

$$[SO_4^{2-}] \text{ in } 400 \text{ ml} = \frac{0.004}{1000} \times 400 = 1.6 \times 10^{-2}\ M$$

$$\text{But , } [pb^{2+}] \text{ in mixture} = \frac{3 \times 10^{-4}}{0.5} = 6 \times 10^{-4}\ M$$

$$\left[SO_4^{2-}\right] \text{ in mixture} = \frac{1.6 \times 10^{-2}}{0.5} = 3.2 \times 10^{-2}$$

ولكن الحاصل الأيونى لكبريتات الرصاص فى المحلول ، هو :

$$K_{sp}\left(pb\, SO_4\right) = \left[pb^{2+}\right]\left[SO_4^{2-}\right]$$

$$= 6 \times 10^{-4} \times 3.2 \times 10^{-2}$$

$$K_{sp}\left(pb\, SO_4\right) = 1.92 \times 10^{-5}$$

وهكذا ، فإن الحاصل الأيونى للملح يساوى 1.92×10^{-5} ، وهو أكبر من حاصل الإذابة للملح نفسه (حاصل الإذابة = 2×10^{-8})

(الحاصل الأيونى > حاصل الإذابة ← محلول فوق مشبع ، ويحدث ترسيب) وعلى ذلك فإن كبريتات الرصاص سوف تترسب فى المحلول .

أسئلة ومسائل عامة

1 – ما المقصود بتأثير الأيون المشترك .

أعط أمثلة مع المعادلات .

2 – ما المحلول المنظم ؟

أعط مثالاً موضحاً لكيفية عمل المحلول المنظم .

3 – استنتج العلاقة بين الأس الهيدروجينى (pH) والأس الهيدروكسيلى (pOH) .

4 – وضح ميكانيكية عمل دليل الفينول فيثالين فى الوسطين الحمضى والقاعدى .

5 – عرف :

الحاصل الأيونى للماء – قانون أوستفالد للتخفيف .

6 – عرف الأس الهيدروجينى والأس الهيدروكسيلى .

7 – اكتب نبذة مختصرة عن :

الأدلة – حاصل الإذابة لملح شحيح الذوبان .

8 – إذا كانت إذابة كبريتات الرصاص $(pb\ SO_4)$ هى $(9.2 \times 10^{-2}\ gm/L)$.

احسب ثابت حاصل الإذابة لهذا المركب .

9 – ثابت حاصل الإذابة لكربونات الباريوم هى (8.1×10^{-9}) .

فما إذابة هذا المركب ؟

10 – احسب ذوبانية (Ag Cl) فى محلول (HCl) تركيزه (0.01M) .

الفصل الثالث

الديناميكا الحرارية

- علم الديناميكا الحرارية
- تلقائية التفاعل
- النظام وأنواعه
- الخواص الماكروسكوبية والميكروسكوبية
- عمليات الديناميكا الحرارية
- العمليات العكسية وغير العكسية
- الطاقة وأشكالها
- الطاقة والحرارة
- علاقة الطاقة والكتلة لأينشتاين
- الحالة الداخلية والطاقة الداخلية للجسم
- تجارب جيمس جول
- شغل الضغط – الحجم (الشغل المبذول عند التمدد) :

  أ – عند ضغط خارجي ثابت.

  ب – عند ضغط خارجي متغير.
- العمليات الانعكاسية – تبخر السائل .
- الشغل الأقصى للتمدد ثابت درجة الحرارة.
- التمدد الأدياباتيكى لغاز.

- القانون الصفرى للديناميكا الحرارية.
- الطاقة الداخلية.
- دالة الحالة
- اعتماد q ، w على المسار
- حرارة التفاعل عند حجم ثابت (q_v)، وعند ضغط ثابت (q_p).
- المحتوى الحرارى (الإنثالبى).
- العلاقة بين q_v & q_p .

علم الديناميكا الحرارية Thermodynamics

يتكون مصطلح "Thermodynamics" من مقطعين ، هما : كلمة "Thermo" أى الحرارة ، وكلمة "dynamics" أى المتحرك ، وبالتالى فإن هذا المصطلح يعنى الحرارة المتحركة ، والتى تتحول من شكل إلى آخر . ومن ذلك نفهم أن علم الديناميكا الحرارية "Thermodynamics" ، يتناول تحويل الحرارة أو الطاقة (لأن الحرارة صورة من صور الطاقة) بشكلها العام إلى أنواع الطاقة الأخرى ، من خلال الأنظمة المدروسة أثناء التغيرات أو التحولات الكيميائية والطبيعية .

وطبيعة هذا العلم أنه بنى على أساس التجربة الإنسانية الكبرى أن الطاقة موجودة ، ولايمكن خلقها أو فناؤها . ومن هذه الحقيقة أمكن استنباط علاقات رياضية مختلفة بين خواص المادة ، التى تنطوى على امتصاص للحرارة. وهذه العلاقات والمعادلات الرياضية على الرغم من جفائها وجمودها، إلا أنها ذات قيمة كبيرة وتعد الأساس فى فهم الكثير من الأمور المتعلقة بالتغيرات الكيميائية والطبيعية .

وتعتمد دراسة الديناميكا الحرارية أساساً على ثلاثة تعميمات ، تعرف بالقوانين الثلاثة للديناميكا الحرارية ، وهى : القانون الأول ، والقانون الثانى ، والقانون الثالث للديناميكا الحرارية . وهذه القوانين الثلاثة لا تعتمد على أى نموذج أو أى نظرية خاصة بالتركيب الذرى أو الجزيئى أو بطبيعة المادة ، ولذلك فإن أى تطور يحدث فى الأفكار والنظريات الحالية الخاصة بطبيعة الجزيئات لن يؤثر بأى طريقة على صحة أى نتيجة ديناميكية حرارية .

تلقائية التفاعل spontaneity of reaction

يعد علم الديناميكا الحرارية أحد فروع علم الكيمياء المهمة ، والذى يمكن بواسطته دراسة (نظرياً) إمكانية حدوث تفاعل كيميائي من عدمه ؛ أى إنه دون إجراء التجربة العملية ، يمكن أن نقرر ما إذا كانت مادتان كيميائيتان ستتفاعلان تلقائيا أم لا؛ مما يوفر كثيرا من الوقت والجهد والكلفة .

فباستخدام المبدأين العلميين المعروفين بالقانون الأول والقانون الثانى للديناميكا الحرارية ، يستطيع الكيميائيون إقرار ما إذا كان تفاعل كيميائى سيحدث (يمكن حدوثه بطريقة تلقائية فى الظروف العادية) ، وإقرار المدى الذى يبلغه هذا التفاعل . فعلى سبيل المثال ، تحضير النوشادر (الأمونيا) فى الصناعة بتفاعل غازى الهيدروجين (H_2) والنيتروجين (N_2) طبقًا للمعادلة :

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} \qquad \text{........ (1)}$$

وباستخدام جداول الكميات الكيموحرارية ، نستطيع أن نستنتج أنه عند خلط غاز الهيدروجين مع غاز النيتروجين بنسبة ٣ : ١ عند درجة (450°C) وتحت ضغط قدره (10جوى) ، فإن الضغط الجزئى للأمونيا يصل إلى 0.204 جوى، وأن كمية الحررة الناتجة عن هذا التفاعل تساوى (13.37 كيلو سعر) .

ولكن علم الديناميكا الحرارية بمفرده لا يبين – مع الأسف– الوقت المطلوب لحدوث التفاعل الكيميائى. فمثلاً ، يتنبأ علم الديناميكا الحرارية بأن أكسدة الماس (بلورات نقية من الكربون) تحت ظروف عادية ، من الممكن أن تحدث ؛ أى إن التفاعل تلقائى . وبمعنى آخر يتنبأ علم الديناميكا الحرارية بأن التفاعل التالى يحدث عند درجة حرارة الغرفة :

$$C_{(ماس)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad ....(2)$$

(diamond)

ولكننا نعلم جيداً بأن هذا التفاعل لا يحدث بسرعة من الممكن ملاحظتها تحت الظروف العادية ؛ أى إن هذا التفاعل يستغرق وقتاً طويلاً جداً لكى يحدث .

وهكذا ، يمكن القول بأن الفائدة المرجوة من دراسة قوانين الديناميكا الحرارية الكيميائية ، هى أنها تمكننا من القول بإمكانية حدوث تفاعل كيميائى معين أو عدم حدوثه .

والتفاعل الذى يحدث من ذات نفسه فى الظروف العادية يعرف بالتفاعل التلقائى.

ويمكن الاستفادة من الديناميكا الحرارية فى تحديد نوعية التفاعل التلقائى ، وكذا موضع الاتزان فى التفاعل الكيميائى .

وفى الحقيقة ، فإن علم الديناميكا الحرارية لا يعطينا أية معلومات عن ميكانيكية التفاعلات التلقائية ، وتجيب عن مثل هذه التساؤلات دراسة حركية التفاعلات (الحركية الكيميائية) ، فهناك بعض التغيرات التلقائية التى تحدث ببطء شديد ؛ فنجد أن الصورة التآصلية الثابتة لعنصر الكربون عند الظروف العادية هى الجرافيت وليس الماس . والتحول من الماس إلى الجرافيت هى عملية تلقائية من الوجهة الديناميكية الحرارية، وهذا التحول من البطء بحيث لا يمكن أن يلاحظ عند درجات الحرارة والضغوط العادية .

النظام وأنواعه System and its types

عند إجراء أى دراسة على عملية معينة أو تفاعل بذاته ، فإنه يجب أولاً تحديد كل من النظام ووسطه المحيط . ويمكن أن يكون النظام جسماً أو كمية من مادة أو منطقة فى الفراغ ، ... إلخ ، يطلب دراستها من الناحية الديناميكية الحرارية ، بحيث تتخيل فصلها عن كل ما عداها ؛ مما يعبر عنه بالوسط المحيط .

وفى الديناميكا الحرارية ، تعتبر جميع الأنظمة محدودة ، وتعالج ديناميكيًا حرارياً من وجهة النظر الماكروسكوبية (Macroscopic) ، أكثر منها من الناحية الميكروسكوبية (Microscopic) ، أى إن التركيب التفصيلى للمادة لا يؤخذ فى الاعتبار . ولكن ما يهمنا فى هذا الصدد هو الخصائص الكلية للنظام كدرجة حرارته وضغطه ، التى تؤخذ كإحداثيات ديناميكية حرارية النظام .

ويمكن تعريف النظام (System) بأنه : «جزء من العموم الطبيعى ، وله أسطح وحدود تميزه وتفصله عما حوله ويكون تحت الدراسة» . كما يعرف الوسط المحيط (Surroundings) بأنه : «جميع الأجزاء الأخرى التى تحيط بالنظام» ، أى إنه العموم الطبيعى باستثناء النظام . وقد توجد علاقة بين النظام والوسط المحيط به ، حيث يؤثر كل منهما فى الآخر . وبما أن أى نظام لا يخلو من كونه مادة وطاقة ، فإنه يمكن أن

يحدث تأثير متبادل بين النظام ووسطه المحيط، من خلال المادة أو الطاقة أو كليهما .

وبناءً على ما سبق ، يمكن تقسيم النظام إلى ثلاثة أنواع ، وهى :

1 – نظام مفتوح .

2 – نظام مغلق .

3 – نظام معزول .

أولاً : النظام المفتوح Open System

هو ذلك النظام الذى يبادل كلاً من مادته وطاقته مع الوسط ، ويمثل لذلك النظام بإناء معدنى يحتوى على ماء يغلى ، فإنه يلاحظ أن مادة النظام ، وهى الماء ، تتصاعد على هيئة بخار ينتقل إلى الوسط المحيط من حوله ، كما أن حرارة الماء (طاقة) تتسرب إلى الوسط المحيط . ويقال إن هذا النظام قد بادل كلاً من مادته وطاقته مع الوسط المحيط .

ومن أمثلة هذا النظام أيضاً ، جميع التفاعلات الكيميائية التى تتم فى المعمل ، وتجرى فى آنية مفتوحة.

ثانياً : النظام المغلق Closed System

هو ذلك النظام الذى يبادل طاقته فقط دون مادته مع الوسط المحيط . ويمثل لذلك النظام بماء يغلى موضوع فى إناء معدنى مغلق بإحكام ؛ ففى هذه الحالة يلاحظ أن حرارة الماء تتسرب إلى الوسط المحيط ، بينما الماء (وهو مادة النظام) لا ينتقل إلى الوسط المحيط . ويقال إن هذا النظام قد بادل طاقته فقط، دون مادته مع الوسط المحيط .

ومن أمثلة هذا النظام أيضاً ، جميع التفاعلات الكيميائية التى تتم فى المعمل ، وتجرى فى آنية مغلقة ذات جدار موصل للحرارة .

ثالثاً : النظام المعزول Isolated System

هو ذلك النظام الذى لا يبادل أياً من مادته أو طاقته مع الوسط المحيط . ويمثل لذلك النظام بـ «الترمُس» ، حيث إنه يحفظ حرارة النظام ومادته ، من التسرب إلى الوسط المحيط .

ومن الجدير بالذكر ، الإشارة إلى أن تبادل الطاقة بين النظام والوسط المحيط يمكن أن يحدث على صورتين ، وهما : الحرارة والشغل .

ومن المفيد أن نشير إلى أن النظام المميز بمجموعة من الخواص القابلة للتحديد، لابد وأن يوجد فى حالة ديناميكية حرارية معينة ، بغض النظر عما إذا كان النظام متوازنًا أم لا . كذلك فإن قوانين الديناميكا الحرارية ذات طبيعة عامة ، وتنطبق فى جميع الحالات ، وليست محدودة على حالات التوازن بالذات .

الخواص الماكروسكوبية والميكروسكوبية =

Macroscopic and Microscopic Properties

تعتمد الخواص الماكروسكوبية للنظام على التركيب الخارجي لمحتويات النظام ، بينما تعتمد الخواص الميكروسكوبية على التركيب الداخلي للذرات والجزيئات المكونة للنظام

الخواص الماكروسكوبية :

ويمكن تقسيم الخواص الماكروسكوبية (Macroscopic) إلى قسمين ، وهما:

أ – خواص داخلية Intensive Properties

وهي تلك الخواص التي لا تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام .

ومن أمثلة تلك الخواص : الضغط ، ودرجة الحرارة ، والكثافة .

ب – خواص خارجية Extensive Properties .

وهي تلك الخواص التي تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام .

ومن أمثلة تلك الخواص الحجم (V) ، وعدد المولات (No . of Moles) ، والكتلة (M) ، والإنثالبي (H)، والطاقة الحرة (E) ، والانتروبي (S) ويوضح الجدول (3-1) ، بعض هذه الخواص

جدول (3-1) : أمثلة لبعض الخواص الداخلية والخارجية للنظام .

خواص خارجية Extensive Properties	خواص داخلية Intensive Properties
Volume	Pressure
mass	Temperature
number of moles	Density
Free energy	Viscosity
entropy	Surface Tension
enthalpy	Specific heat
Heat capacity	Boiling Point Freezing Point

عمليات الديناميكا الحرارية Thermodynamic Processes

عندما يتحول نظام ديناميكي حراري من حالة إلى حالة أخرى ، فإنه يطلق على ذلك التحول اسم عملية (Process) .

وفى الحقيقة ، فإن العمليات التى تتم يصاحبها تغير فى بعض خواص الأنظمة الخاضعة للتغير ، مثل: الحجم والضغط ودرجة الحرارة .

وبناءً على هذه التغيرات ، يمكن تقسيم عمليات الديناميكا الحرارية إلى :

1 - عملية أيزوثيرمالية Isothermal Process

هى تلك العملية التى تتم بينما تكون درجة الحرارة للنظام ثابتة دون تغير .

ويمكن تحقيق ذلك عن طريق وضع النظام فى حمام مائى ذى درجة حرارة ثابتة.

وهكذا ، فإن $dT = 0$ ، فى حالة العملية الأيزوثيرمالية .

2 - عملية أدياباتيكية Adiabatec Process

هى تلك العملية التى تتم دون انتقال الحرارة من أو إلى النظام، ويمكن الوصول إلى ذلك بوضع النظام فى إناء معزول (an insulated container) .

وهكذا ، فإن $dq = 0$ ، فى حالة العملية الأدياباتيكية .

3 - عملية أيزوباركية Isobaric Process

هى تلك العملية التى تتم عند ثبوت الضغط .

ومن أمثلتها جميع العمليات التى تتم فى آنية مفتوحة ، والتى تكون معرضة للضغط الجوى (الثابت)

وهكذا ، فإن $dp = 0$ ، فى حالة العملية الأيزوباركية

4 - عملية أيزوكورية Isochoric Process

هى تلك العملية التى تتم عند ثبوت الحجم .

ومن أمثلتها العمليات التى تتم دون حدوث شغل أو تمدد .

وهكذا ، فإن $dv = 0$ ، فى حالة العملية الأيزوكورية .

5 - عملية مغلقة (دائرية) Cyclic Process

هى العملية التى يمر فيها النظام بعدد من التغيرات (العمليات) ، ثم يعود أخيراً إلى حالته الابتدائية مرة أخرى .

وبالنسبة للعملية المغلقة (Cyclic Process) ، فإن :

$$dE = 0 \quad , \quad dH = 0$$

حيث "dH" هى التغير فى الانثالبى ، فى حين أن dE هى التغير فى الطاقة الداخلية .

العمليات العكسية وغير العكسية

Reversible and irreversible Processes

تعرف العملية العكسية(Reversible Process) بأنها تلك العملية التى تتم ببطء متناهٍ فى الصغر ، والتى يمكن عكس اتجاهها عند أى لحظة (نقطة) ، بتغيير متناهٍ فى الصغر فى حالة النظام ، أو هى العملية التى يمكن عكسها عند الطلب بإحداث تغيرات متناهية فى الصغر فى درجة الحرارة أو الضغط أو أية متغيرات أخرى.

وتعرف العملية غير العكسية (Irreversible Process) بأنها تلك العملية ، التى تمر من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية فى خطوة وحيدة ، ولا يمكن أن تسير فى الاتجاه العكسى ، أو هى العملية التى لا يمكن عكسها عند الطلب بإحداث تغيرات متناهية فى الصغر فى أى من متغيرات الحالة للنظام .

الطاقة وأشكالها Energy and its Forms

كذلك ، يختص علم الديناميكا الحرارية بدراسة التغيرات فى الطاقة المصاحبة للتغيرات الكيميائية والفيزيائية .

وتمثل قوانين الديناميكا الحرارية الضوابط العامة التى تنظم هذا التحولات. وهذه القوانين لا يمكن اشتقاقها من أى شىء أبسط منها ؛ إذ إنها نفسها عبارة عن قوانين بدائية . كذلك ، فإن التعبير عن هذه القوانين يحتاج إلى استخدام كلمات هى أيضًا بدائية ، من حيث إنه لا توجد تعريفات محددة أو مرادفات لهذه الكلمات .

وتعدّ كلمة «الطاقة» إحدى هذه الكلمات ، والطاقة ما هى إلا تعبير رياضى تجريدى، لا وجود لها فى غياب علاقتها الوظيفية مع المتغيرات أو المحاور الأخرى ذات

المفهوم الطبيعى ، والتى يمكن قياسها . وعلى سبيل المثال ، فإن طاقة حركة كتلة معينة من مادة ما هى إلا دالة لسرعتها ، وليس لها حقيقة أخرى .

وللطاقة أشكال متعددة (انظر جدول رقم 3-2) ، منها : الطاقة الميكانيكية، والطاقة الكيميائية ، والطاقة الشمسية ، والطاقة الحرارية ، والطاقة الكهربائية، والطاقة الحركية ، وطاقة جسيمات مشحونة متحركة (الإلكترونات) .

وفى نظام سم . جم . ث (cm . gm . sec) ، يعبر عن وحدة الطاقة بالإرج (erg) ، ويعرف «الإرج» بأنه الشغل الناتج عندما تؤثر قوة مقدارها «داين» (dyne) واحد ، خلال مسافة قدرها 1سم . ووحدة القوة هى «الداين» (dyne) . ويعرف «الداين» بأنه القوة التى تكسب كتلة مقدارها 1جم عجلة قدرها 1سم .ث$^{-2}$.

وحيث إن «الإرج» يمثل كمية صغيرة جدًا من الطاقة ، فمن الملائم استعمال وحدة أكبر ، وهى الجول "Joule" ، حيث إن : 1جول = 10^7 إرج .

ويمكن تحويل الطاقة الكهربية والطاقة الميكانيكية وأنواع الطاقة الأخرى تحويلاً كاملاً إلى حرارة ، وتنتج كمية معينة من الطاقة دائماً الكمية نفسها من الحرارة. ووحدة الحرارة الشائعة الاستعمال فى الكيمياء الفيزيائية هى «السعر» (Calorie) ، ويعرف السعر (كالورى) بأنه : عبارة عن كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء من 14.5°C إلى 15.5°C ؛ ولذلك يسمى سعر 15.5°C .

جدول (3 – 2) بعض أشكال الطاقة ووحداتها وعوامل الشدة والسعة .

	نوع الطاقة	الوحدة	عامل الشدة	عامل السعة
1	طاقة ميكانيكية	إرج	قوة (داين)	تغيير فى المسافة «سم»
2	طاقة حرارية	سعر	فرق في درجة الحرارة	سعة حرارية (سعر / درجة)
3	طاقة كهربية	جول	فرق في الجهد (فوات)	كولومب (أمبير × ثانية)
4	طاقة حركة (طاقة حركية)	إرج	مربع السرعة $(سم/ ث)^{۲}$	$\frac{1}{2}$ الكتلة (جم)
5	طاقة جهد (طاقة وضع)	إرج	ارتفاع × عجلة $(سم/ث)^{۲}$	كتلة (جم)
6	طاقة سطح	إرج	شدة السطح (داين/سم)	تغيير فى المساحة (سم۲)
7	طاقة جسيمات مشحونة متحركة (إلكترونات)	إلكترون فوات	فوات	شحنة إلكترونية

والسعر (كالورى) كما يستعمله الآن الكيميائيون والفيزيائيون الأمريكيون يعرف بأنه يساوى 4.184 جول مطلق .

سعر (كالورى) = 4.184 جول مطلق

والطاقة – بأشكالها المختلفة – هى قدرة الجسم على بذل شغل .

وقد تختزن الطاقة فى مجموعة ما بحكم الوضع ، كما هو الحال فى حجر مرتفع عن سطح الأرض أو فى لولب مضغوط . وقد تنطلق هذه الطاقة فى الظروف المناسبة ، فتبذل شغلاً كأن تدفع مكبساً داخل أسطوانة آلة ، أو تبعث تياراً كهربياً فى لفات محرك كهربى . كذلك ، قد تتحول الطاقة إلى حرارة ، فترتفع درجة المجموعة نفسها أو الوسط المحيط بها .

ويعبر عن أى من الطاقة أو الشغل أو الحرارة بالوحدات السابقة نفسها ، وهى: الإرج ، الجول أو السعر .

وبصفة عامة لايهمنا إلا التغير فى الطاقة ، الذى يحدث فى أثناء إجراء عملية تدرس .

فعند احتراق الفحم الحجرى – مثلاً – تهمنا الطاقة المنطلقة من تحول الكربون والأكسجين إلى ثانى أكسيد الكربون (CO_2) ، وغالباً لاتهمنا الطاقة التى تكون متخلفة فى ثانى أكسيد الكربون نفسه بحكم ارتفاع درجة حرارته عن الصفر المطلق ، أو بحكم ترتيب الذرات والإلكترونات داخل جزيئاته ، أو بحكم استقرار نويات ذراته .

كذلك يمكن حساب الطاقة اللازمة لرفع كتلة وزنها كيلو جرام واحد (1000جم) مسافة قدرها 10متر ضد قوة الجاذبية الأرضية (قوة الجاذبية الأرضية =980.7سم/ث٢) .

الطاقة اللازمة = كتلة الجسم × المسافة × عجلة الجاذبية الأرضية

= 1000جم × 1000سم × 980.7 سم/ث٢

= 980.7×10^6 إرج

وبذلك تزيد طاقة هذه الكتلة (بعد عملية رفعها) عن طاقتها فى وضعها الأول (قبل الرفع) بمقدار 980.7×10^6 إرج . وعندما تسقط الكتلة إلى وضعها الأصلى ، تتحول طاقة الجهد الخاصة بالوضع إلى طاقة حركة . وعندما تتوقف باصطدامها بالأرض ، تتحول طاقة الحركة إلى طاقة حرارية (ينتج عنها سخونة فى مكان الاصطدام) .

الطاقة والحرارة

إذا وضعنا جسماً ساخناً ملاصقاً لجسم مماثل أبرد منه ، فإننا نلاحظ – بمضى الوقت– أن حواسنا لا تميز بين الجسمين ، فلا نحس أن أحدهما أكثر سخونة أو برودة من الآخر ، كما كنا نحس فى أول التجربة .

وفى هذه الحالة نقول إن الجسمين فى حالة اتزان حرارى (Thermal equilibrium) .

ولتفسير ما حدث نقول : إن حرارة الجسم الساخن قد نقصت ، بينما ارتفعت حرارة الجسم البارد بالمقدار نفسه . ومن هذا يتضح أن شيئاً – طاقة – قد انتقل من الجسم الساخن نحو الجسم البارد حتى تساوت درجة الحرارة فيهما معاً ، وهذا الشىء الذى انتقل يسمى الحرارة (Heat) .

وتعرف الحرارة بأنها الشىء الذى ينتقل من أى جسم إلى جسم آخر ، بناءً على فرق فى درجة الحرارة بين الجسمين .

ومن هذا التعريف يتضح أن كمية الحرارة المنتقلة تتوقف على الفرق بين درجة حرارة الجسمين .

والحرارة نوع من أنواع الطاقة ؛ لأن أغلب أنواع الشغل يمكن تحويلها إلى حرارة، ولكن يمكن تحويل الحرارة تحويلاً جزئياً إلى شغل .

والحرارة والشغل أكثر صور الطـاقة شيوعاً فى حياتنا . وفى الحقيقة ، فإنه فى كثير من التغـيرات والتفاعلات الكيميائية ، يكون التغير فى الطاقة على هيئة حرارة أو شغل أو كليهما معاً .

الحالة الحركية والطاقة الحركية :

تعرف الطاقة الحركية ، كما ذكرنا سابقاً ، بأنها الطاقة التى يمتلكها جسم ما بحكم حركته ، ومن الممكن حسابها باستخدام العلاقة :

$$\text{Kinetic Energy (K . E)} = \frac{1}{2} mc^2 \qquad .... (3)$$

حيث "m" هى كتلة الجسم المتحرك ، و"c" هى سرعته .

والجسم الذى له طاقة وضع بحكم وضعه فى مجال كهربائى أو مغناطيسي، له أيضاً طاقة حركية ، إذا كان هذا الجسم فى حالة حركة .

علاقة الطاقة والكتلة لأينشتاين

تنبأ أينشتاين (Einstein) بأنه من الممكن تحويل الكتلة إلى طاقة ، وأن العلاقة بينهما يمكن تمثيلها بمعادلة بسيطة . ويعزى انطلاق الكميات الهائلة من الطاقة فى التفاعلات النووية ، التى تحدث بين نويات الذرات إلى نقص فعلى فى الكتلة .

ولقد أوضح أينشتاين أنه إذا تغيرت كتلة بمقدار "Δm" ، فإنه تنتج كمية من الطاقة طبقًا المعادلة :

$$E_m = \Delta m\, c^2 \qquad .... (4)$$

حيث :

E_m كمية الطاقة المنطلقة نتيجة تحول جزء من المادة .

Δm كتلة المادة المتحولة إلى طاقة .

c سرعة الضوء ، وتساوى تقريباً $(3 \times 10^{10}\ \text{cm/sec})$.

وباستخدام معادلة «أينشتاين» ، نستطيع أن نحسب الطاقة الناتجة عن تحويل جسم كتلته (1 gm) ، وهى تسـاوى $(9 \times 10^5 \text{erg})$. وهذه الكمـيـة من الطاقـة تكافئ (11000) طن من مـادة (T . N . T .) شديدة الانفجار .

وقد ثبتت صحة معادلة «أينشتاين» فى عام 1945 ميلادي ، حين أسقطت الولايات المتحدة الأمريكية (فى أواخر الحرب العالمية الثانية) القنبلتين الذريتين على مدينتى (هيروشيما) و(نجازاكي) فى اليابان .

الحالة الداخلية والطاقة الداخلية للجسم

الحالة الداخلية لأى جسم تشير إلى حالته الكيميائية والطبيعية . وتصف هذه الحالة درجة الحرارة والكثافة والضغط البخارى ومعامل الانكسار ، وكذلك مكونات الجسم .

وتعتمد طاقة الجسم على الحالة الداخلية له ، وكذلك على موضعه فى المجال ، وعلى سرعته إذا كان الجسم في حالة حركة . فقد تكون طاقة الوضع للجسم مساوية لطاقة حركته ، ولكن إذا كان ساخناً ، فإنه يمكن استخدامه كمصدر للطاقة لتسيير آلة حرارية ، وإذا كان الجسم بارداً فإنه يكون أقل كفاءة من الجسم الساخن .

وتعتمد طاقة الجسم على درجة حرارته ، وكذلك على مكوناته . فمن الثابت أن حرق (1 Kgm) من الفحم يعطى حرارة أكثر من الحرارة التى يعطيها حرق (1 Kgm) من أول أكسيد الكربون . وعلى هذا ، فإن كمية الشغل التى يمكن الحصول عليها من الفحم أكبر من الكمية ، التى يمكن الحصول عليها من كتلة مساوية من أول أكسيد الكربون .

وتعتمد طاقة الجسم أيضاً على جميع الخواص الداخلية الأخرى ، التى ذكرناها سابقاً .

والطاقة الداخلية هى الطاقة التى يحتويها أى جسم بحكم حالته الداخلية .

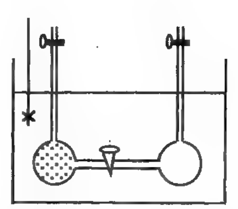
والطاقة الداخلية تعتبر ذات أهمية بالغة فى علم الديناميكا الحرارية ، وبالنسبة للتفاعلات الكيميائية .

تجارب جيمس جول James Joule's Experiments .

درس «جيمس جول» فى عام 1849 ميلادي تحول كل من الشغل الميكانيكى والكهربى إلى حرارة . ولقد استخدم الشغل المعمول بوزن هابط لإدارة عجلة دوارة مغموسة فى وعاء به ماء ، وقام بقياس الحرارة الناتجة بقياس الزيادة الحادثة فى درجة حرارة الماء . وفى مجموعة هذه التجارب استخدم «جول» أوزاناً مختلفة وكميات مختلفة من الماء ، ووجد أن الشغل يعطى الكمية نفسها من الحرارة .

ويتكون جهاز «جول» كما هو واضح فى الشكل (3-1) من مجموعة أثقال هابطة ، متصلة بنظام من البدالات التى تدور فى وعاء معزول مملوء بالماء. واستخدم «جول» فى تجربته أثقالاً مختلفة تهبط مسافات رأسية مختلفة ، كما سجل الارتفاع فى درجة حرارة الماء فى كل تجربة . ولقد أوضحت هذه التجارب التناسب بين الشغل المبذول أو النقص فى الطاقة الميكانيكية لثقل هابط، وكمية الحرارة المكتسبة أو الزيادة فى الطاقة الحرارية للماء . وأن كمية الطاقة الميكانيكية المفقودة يمكن مساواتها بكمية الطاقة الحرارية المكتسبة ، إذا ما أعطينا الواحدات التى قيست بها هاتين الصورتين المختلفتين من الطاقة فى العلاقة الآتية باستخدام العامل الحديث :

$$1\ \text{cal} = 4.184\ \text{J}\ .$$



شكل (3 - 1) : تجربة جيمس جول في عام 1849

وهكذا ، وجدنا أن الحرارة والشغل ما هما إلا صورتين مختلفتين للطاقة . فقد ثبت ، في حالة هذين النوعين من الطاقة ، مبدأ بقاء الطاقة ؛ أي إن الطاقة يمكن أن تتحول صورتها من شغل إلى حرارة أو العكس، ولكن تظل كمية الطاقة ثابتة. وقد اتسعت حدود هذا المبدأ الآن بحيث يشمل جميع أنواع الطاقات ، التي يمكن وصفها

كالطاقة الحرارية والطاقة الميكانيكية . ويعرف هذا المبدأ حالياً بمبدأ بقاء الطاقة (Conservation of energy principle) .

شغل الضغط - الحجم (الشغل المبذول عند التمدد)

في الفيزياء ، يعرف الشغل الميكانيكي بأنه القوة مضروبة في المسافة ؛ أي القوة التي تعمل خلال المسافة .

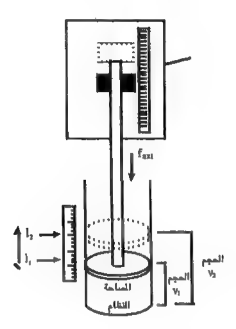
أما في الديناميكا الحرارية ، فإن نوع الشغل الوحيد المقترح هو الشغل المبذول في التمدد (أو الانكماش) للغازات ، وهذا الشغل يعرف بشغل الضغط- الحجم أو شغل "pv" أو شغل التمدد .

أولاً : الشغل المبذول عند ضغط خارجي ثابت

ويمكن استنتاج الشغل المبذول بواسطة النظام ، عندما يتمدد ضد ضغط خارجي ثابت على النحو التالي ، انظر شكل (3-2) :

نفرض أنه لدينا غاز موجود في أسطوانة مساحة مقطعها هي $a\ (cm^2)$ ، وأن هذه الأسطوانة مزودة بمكبس (عديم الاحتكاك) ، يؤثر عليه ضغط خارجي ثابت "p" (داين / سم^2) .

وتكون القوة الكلية المؤثرة على المكبس = pa (داين) .



شكل (3 - 2) : الشغل المبذول عند ضغط خارجي متغير .

وإذا افترضنا أن الغاز الموجود داخل الأسطوانة يتمدد بينما الضغط الخارجي ثابت ، فإن المكبس سوف يرتفع مسافة قدرها "h" (سم) ويكون الشغل المبذول ضد الضغط الخارجي = القوة × مسافة الارتفاع

الشغل المبذول في التمدد = pah (ergs) . ... (5)

ولكن $ah = \Delta v$ ....(6)

حيث (Δv) تمثل مقدار الزيادة في حجم الغاز نتيجة تمدده .

الشغل المبذول في التمدد = $p\Delta v$ . ... (7)

ثانياً : الشغل المبذول عند ضغط خارجي متغير (غير ثابت)

أما في حالة ما إذا كان الضغط الخارجي غير ثابت في أثناء عملية التمدد ، فإنه من الممكن دراسة هذه الحالة من خلال سلسلة من التغيرات الصغيرة جداً في الحجم و (dv) ، والذي يمكن اعتبار أن الضغط "p" ثابت في كل منها تقريباً .

ويكون الشغل المبذول لكل تغير صغير في الحجم "dv" هو pdv .

ويكون الشغل الكلي المبذول في سلسلة التغيرات ، هو تكامل المقدار pdv .

$$W = \text{الشغل المبذول فى التمدد} = \int pdv \qquad ...(8)$$

$$W = p\Delta v \qquad ...(9)$$

مـــثال (1):

احسب الشغل المبذول W عندما يتمدد غاز ضد ضغط خارجي ثابت مقداره (10 atm) من (1 litre) إلى (2 litre) .

الحـــل:

$V_1 = 1L$ و $V_2 = 2L$ و $p = 10\,atm$ و $W = ?$

$$W = P\Delta V$$

$$W = P\left(V_2 - V_1\right)$$

$$W = 10\,(2-1)$$

$$W = 10\,L\,.\,atm\,.$$

$$W = 10\,L.atm. \times \frac{1.987\,cal.}{0.0821\,L.atm.}$$

$$\underline{W = 242\,Cal}$$

ولكن :

$$1\,cal = 4.184\,J\,.$$

$$\therefore \quad W = 242 \times 4.184\;J$$

$$\underline{W = 1012.528\,J}$$

العمليات الانعكاسية - تبخر سائل

Reversible processes - Vaporization of Liquid

من المعروف أنه إذا زاد حجم غاز ، فإنه يبذل شغلاً ويدفع الجو المحيط إلى الوراء . فإذا تصورنا سائلاً موضوعًا فى أسطوانة مزودة بمكبس عديم الوزن والاحتكاك (ولو أنه لا يمكن بناء آلة تعمل بمكبس عديم الوزن والاحتكاك ، فمثل هذه الآلة توصف بالمثالية) . ويفرض وضع الأسطوانة فى مستودع كبير عند درجة غليان السائل ، ففى هذه الحالة يكون ضغط بخار السائل عند هذه الدرجة مساوياً تماماً للضغط الجوى ، وتكون المجموعة كلها فى حالة اتزان . فإذا تم الآن رفع درجة حرارة المستودع ارتفاعاً متناهياً فى الصغر، فإن ضغط بخار السائل يزداد قليلاً ، ويدفع المكبس ضد الضغط الجوى . وبزيادة الحجم تتبخر كمية أخرى من السائل ، وبذلك يظل الضغط ثابتاً داخل الأسطوانة ، وتنتقل كمية من الحرارة من المستودع لتحفظ درجة حرارة الأسطوانة ثابتة ، وتعوض التبريد الناتج من تبخر السائل .

ويكون الشغل الذى يبذله البخار مساوياً لحاصل ضرب الضغط الخارجى "p" المضاد فى مقدار زيادة الحجم (Δv) ، حيث تساوى زيادة الحجم المسافة، التى يقطعها المكبس عند رفعه خارجاً (h) ، مضروبة فى مساحة مقطعه (a) .

$$W = pah \quad \text{(الشغل المبذول)} \qquad \ldots\ldots\ldots (10)$$

$$(\Delta v = ah)$$

$$W = p\Delta v \qquad \ldots\ldots (11)$$

فإذا كان السائل الموجود فى الأسطوانة هو الماء ، وكان الضغط مساوياً لضغط جوى واحد ، فإن درجة الحرارة تكون $100^\circ C$. فإذا تبخر جزئ جرامى من الماء ، فإنه يمكن حساب زيادة الحجم بفرض أن البخار يسلك مسلك الغاز المثالى ، وأنه يمكن إهمال حجم السائل (0.018 لتر) .

$$W = p\Delta v \qquad \ldots\ldots (12)$$

$$= (1\ \text{atm.}) \times (22.41\ \text{l/gm . mol}) \times \frac{373.1}{273.1}$$

وحيث إننا فرضنا انطباق قوانين الغازات المثالية ، فيمكن التعويض عن($p\Delta v$) بالكمية ($R\,T$) ؛ حيث إن: $p\Delta v = R\,T$.

$$\therefore W = RT \qquad \ldots\ldots\ldots (13)$$

$$W = 0.08205 \times 373.1$$

$$W = 30.6\ \text{Litre . atm / gm mol}$$

أو

$$W = RT$$

$$W = (1.987\ \text{cal})\ (373.1)$$

$$W = 741.3\ \text{cal / gm mol}$$

ويعتمد الشغل المبذول فى هذه العملية على درجة الحرارة فقط ، ولا يعتمد على مساحة مقطع المكبس أو الضغط أو الحجم . غير أنه إذا أردنا الدقة التامة ، فلا يجوز اعتبار البخار عند درجة الغليان غازاً مثالياً. وعندئذ يلزم قياس تغير الحجم عملياً أو حسابه بمعادلات حالة أكثر دقة .

وتأتى الطاقة المستهلكة فى بذل هذا الشغل الخارجى (ضغط + حجم) من الحرارة التى يمتصها السائل المتبخر من المستودع ، غير أنه يلزم لهذه العملية امتصاص كمية من الطاقة من المستودع أكبر من ذلك بكثير ؛ لفصل الجزيئات عما يجاورها من جزيئات فى السائل . فنجد أنه لتبخير جرام واحد من الماء عند (373.1) مطلقة وتحت ضغط جوى واحد ، يلزم (539) سعراً ، وتقابل هذه الكمية (18.02×539) أى (9713) سعر / جزئى جرامى . وبذلك تكون الحرارة الممتصة فى هذه الظروف تحت الضغط الثابت مساوية لمجموع الكميتين فى المعادلة التالية :

$$q = \Delta E + W \qquad \text{... (14)}$$

ومنها:

$$\Delta E = q - W \qquad \text{.... (15)}$$

وبذلك ، فإن :

$$\Delta E = 9713 - 741 = 8972 \text{ cal / mol}$$

وفي المثال السابق ، تمثل عملية امتصاص الحرارة مع بذل شغل خارجي عملية انعكاسية ؛ إذ إنه يمكن في أية لحظة إيقاف التبخير بإنقاص درجة الحرارة بكمية متناهية في الصغر ، أو بزيادة الضغط زيادة بسيطة حتى يتساوى الضغطان الخارجي والداخلي تماماً . وإذا أزيد الضغط الخارجي زيادة أخرى متناهية في الصغر ، فإن ذلك يسبب تكثف البخار ، وإعادة حرارة التبخير إلى المستودع .

الشغل الأقصى للتمدد ثابت درجة الحرارة

Maximum work by isothermal expansion

يعدّ الشغل الأقصى الذي يحدثه تمدد ثابت درجة الحرارة لغاز مثالي من القيم المهمة في الكيمياء النظرية . فلو تخيلنا وجود غاز داخل أسطوانة مزودة بمكبس عديم الوزن والاحتكاك ، وأن هذه الأسطوانة موضوعة في حوض درجة حرارته ثابتة (Thermostat) وهي "T" ، فإذا خفض الضغط الخارجي بكمية صغيرة "Δp" ، فإن الغاز يتمدد بكمية صغيرة هي "Δv" ، وبهذا التمدد ينقص ضغط الغاز داخل الأسطوانة حتى يتساوى مع الضغط الخارجي، وعندئذ يتوقف المكبس عن الارتفاع . وإذا خفض الضغط الخارجي مرة أخرى ، فإن الغاز سوف يتمدد ثانية حيث يزيد الحجم بمقدار "Δv" . وهكذا ، فإنه بخفض الضغط الخارجي بكميات صغيرة متتالية، فإن الحجم يتمدد بكميات مقابلة صغيرة .

وفي كل تمدد صغير يكون الشغل المبذول مساوياً لحاصل ضرب قيمة الضغط الخارجي "p" ومقدار التغير في الحجم "Δv" ؛ فإذا فرضنا أن الحجم الابتدائي للغاز "V_1" وأن الحجم النهائي هو "V_2" ، فبذلك يكون الشغل الكلي المبذول نتيجة للتمدد من الحجم الابتدائي "V_1" إلى الحجم النهائي "V_2" مساوياً لمجموع مقادير الشغل المبذول من التمددات الصغيرة ، ويمكن الحصول على الشغل الأقصى "W_{max}" عن طريق التكامل التالي :

$$W_{max} = \int_{V_1}^{V_2} PdV \qquad \text{.......... (16)}$$

ولايمكن اختزان طاقة كافية لعكس العملية بضغط الغاز ثانية وإرجاع المجموعة لحالتها الأصلية ، إلا إذا كان الشغل المبذول هو الشغل الأقصى . وفي الظروف التي يبذل فيها الشغل الأقصى ، يمكن الاستعاضة عن الضغط الخارجي أو الضغط المقاوم بالضغط الداخلي؛ حيث إن الاثنين لا يختلفان أبداً إلا

بكمية متناهية فى الصغر "ΔP"، وبذلك تكون المجموعة – عملياً – فى حالة اتزان دائماً ؛ أى إن العملية تكون انعكاسية.

فإذا كانت كمية الغاز هى جزئ جرامى واحد من غاز مثالى ، فإن :

$$PV = RT \qquad \text{.......... (17)}$$

أو

$$P = \frac{RT}{V} \qquad \text{.......... (18)}$$

وبضرب طرفى المعادلة السابقة فى "dv" .

$$\therefore PdV = \frac{RT}{V} dV \qquad \text{.......... (19)}$$

وبإجراء التكامل لطرفى هذه المعادلة ، فإن :

$$\int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dv \qquad \text{.......... (20)}$$

وحيث إن "R" مقدار ثابت ، و"T" مقدار ثابت أيضاً عند ثبوت درجة الحرارة .

$$\therefore p\Delta v = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{........(21)}$$

$$W_{max} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{.... (22)}$$

$$W_{max} = 2.303\ RT \log \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{.... (23)}$$

والشغل الأقصى المبذول عندما يتمدد غاز يساوى الشغل الأدنى اللازم لضغط الغاز ثانية ، ويمكن حساب الأخير بمجرد استبدال حدى التكامل بعضهما ببعض ، واستعمال الحجم الأصغر كحد أعلى . وفى التكاملات يعود الحد الأعلى دائماً إلى الحالة النهائية والحد الأدنى إلى الحالة الابتدائية . وعندئذ تتكفل العلامات (الموجبة والسالبة) بنفسها ، ويكون معنى القيمة السالبة للرمز "W" فى حالة الانضغاط أن الوسط المحيط قد بذل شغلاً على الغاز .

ويمكن حساب الشغل الأقصى لجزئ جرامى من غاز باستخدام الضغوط ، بدلاً من الحجوم ؛ حيث يمكن تطبيق قانون بويل ، والذى ينص على أن :

$$P_1V_1 = P_2V_2 \qquad \text{.............. (24)}$$

ومنه

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \qquad .... (25)$$

حيث إن:

$$W_{max} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad .... (26)$$

فإنه يمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة :

$$W_{max} = RT \ln \frac{P_1}{P_{II}} \qquad .... (27)$$

أو

$$W_{max} = - RT \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad .... (28)$$

مـــثال (2) :

ما قيمة الشغل الذى يبذله جزئ جرامى واحد من غاز مثالى عند درجة (25°C) ليتمدد عكسياً ، عند ثبوت درجة الحرارة من (10 litres) إلى (20 litres) ؛ علماً بأن R = 1.987 cal .

الحـــل :

$T = 25 + 273 = 298°K$ و $R = 1.987$ و $n = 1$

$V_1 = 10\ L$ و $V_2 = 20\ L$.

$$W = n\,RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = (1)\,(1.987)\,(298)\,(2.303) \log \frac{20}{10}$$

$$W = 410.5 \text{ cal}$$

مـــثال (3) :

ما قيمة الشغل الأقصى الذى يمكن الحصول عليه نتيجة لتمدد ثابت درجة الحرارة لجزئ جرامى من غاز مثالى ، عند درجة الصفر المئوى من (2.24 litres) إلى (22.4 litres) . علماً بأن R = 1.987 .

الحـــل :

$V_1 = 2.24\ L$ و $V_2 = 22.4\ L$

$T = 0 + 273 = 273°K$ و $R = 1.987$ و $n = 1$

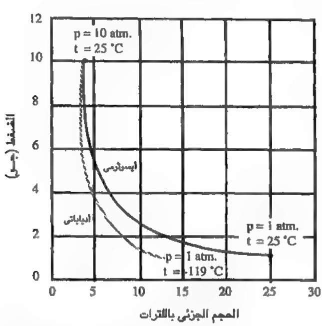
$$W = n\,RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = (1)\,(1.987)\,(273)\,(2.303) \log \frac{22.4}{2.24}$$

$$W = 1249.26 \text{ cal}$$

التمدد الأدياباتيكى لغاز Adiabatic Expansion of a gas

العملية الأدياباتيكية هى العملية التى تتم دون فقد أو كسب حرارة ؛ أى إنها العملية التى تكون فيها المجموعة الموضوعة تحت الاختبار معزولة حرارياً عن الوسط المحيط بها ؛ فعندما يتمدد جزئ جرامى من غاز ما تمدداً أدياباتيكياً إلى حجم أكبر وضغط أقل ، يصبح الحجم أقل مما لو تمدد الغاز تمدداً ثابت درجة الحرارة إلى الضغط نفسه ، لأن الشغل الخارجى المبذول فى التمدد الأدياباتيكى يبرد الغاز ؛ مما يؤدى إلى انكماش حجمه كما هو موضح فى الشكل (3-3).



شكل (3 - 3) : مقارنة بين العمليات الأيزوثيرمالية والأدياباتيكية .

فعندما يتمدد جزئ جرامى من الهيليوم عند النقطة "a" ، حيث يشغل حجما قدره (22.4 litres) تحت ضغط (1 atm.) وعند درجة (0°C) ، تمدداً ثابت درجة الحرارة إلى النقطة "B" ، فإنه يشغل حجماً قدره (44.8 litres) تحت ضغط (0.5 atm.) ، وعند درجة الحرارة نفسها ، أى (0°C).

أما إذا تمدد الجزئ الجرامى من الهيليوم تمدداً أدياباتيكيّاً من النقطة "a" فى طريقه إلى النقطة "c" ، فإنه يشغل حجماً قدره (33.6 litres) تحت ضغط (0.5 atm.) ، وتهبط درجة حرارته إلى (-66°C).

وإذا سمح لغاز بالتمدد إلى أبعد من ذلك حتى يصير حجمه(44.8 litres) عند النقطة "c" ، فإن درجة حرارته تهبط إلى(-101°C) ، ويصبح ضغطه (0.32 atm.) . ويكون الشغل المبذول فى تمدد الغاز تمدد ثابت درجة الحرارة ، وتمثله المساحة التى تحت المنحنى "ab" ، أكبر من الشغل المبذول فى التمدد

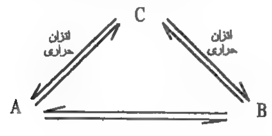
الأدياباتيكى ، والذى تمثله المساحة التى تحت المنحنى "ac" ؛ مما يدل على أن الحرارة الممتصة من الوسط المحيط فى التمدد ثابت درجة الحرارة تمد الغاز بكمية زائدة من الطاقة لأداء شغل ، أما الطاقة اللازمة للشغل المبذول فى التمدد الأدياباتيكى ، فلا تأتى إلا من تبريد الغاز نفسه .

القانون الصفرى للديناميكا الحرارية

The Zeroth law of Thermodynamics

ينص القانون الصفرى للديناميكا الحرارية على أنه «إذا كان هناك نظامان حراريان فى حالة اتزان حرارى مع نظام ثالث ، فإن هذين النظامين يكونان فى حالة اتزان حرارى مع بعضهما البعض» .

فإذا كان لدينا نظام حرارى "A" فى حالة اتزان حرارى مع نظام "C" ، وكذلك إذا كان لدينا نظام حرارى "B" ، فى حالة اتزان حرارى أيضاً مع النظام "C" ، فإن النظامين "A" و "B" يكونان فى حالة اتزان حرارى مع بعضهما البعض . ويتضح ذلك من الشكل التالى (4-3) :



شكل (3 - 4) : مثلث الاتزان .

والمقصود بالاتزان الحرارى ، هو أن درجة حرارة النظامين تكون متساوية (ويتم ذلك عن طريق انتقال الحرارة من النظام الأكثر حرارة إلى النظام الأقل حرارة) ، حتى تتساوى درجة حرارة النظامين .

القانون الأول للديناميكا الحرارية

ينص القانون الأول للديناميكا الحرارية على أن :

«الطاقة لا تفنى ولا تستحدث (تخلق من عدم) ، ولكن يمكن أن تتحول الطاقة من صورة إلى صورة أخرى ، فى أثناء التفاعلات أو التغيرات الكيميائية» .

ويعنى هذا أن مجموع كل أنواع الطاقات ثابت فى أى مجموعة معزولة ، ومن ذلك يأتى القول المعروف والقائل بأن طاقة الكون ثابتة ، على أساس أن الكون يعتبر نظاماً معزولاً .

ويعرف القانون الأول للديناميكا الحرارية بقانون بقاء الطاقة ؛ حيث إنه من الممكن أن تتحول الطاقة من صورة إلى صورة أخرى ، ولكن لا يمكن لها أن تخلق أو تفنى .

ولقد كان للتجارب العملية التى أجراها چيمس چول (1840 - 1849م). أكبر الأثر فى دعم هذا القانون ، حيث أثبت بتجاربه أن الحرارة والشغل الميكانيكى هما وجهان لعملة واحدة وهى الطاقة ، وأنه يمكن تحويل صور الطاقة إلى بعضها البعض، وأن الطاقة لا تفنى .

فاستخدم «جول» الشغل المعمول بوزن هابط لإدارة عجلة دوارة مغموسة فى وعاء به ماء ، وقام بقياس الحرارة الناتجة ، بقياس الزيادة الحادثة فى درجة حرارة الماء . وفى مجموعة هذه التجارب استخدم «جول» أوزاناً مختلفة وكميات مختلفة من المياه .

ولقد وجد «جول» أن الشغل يعطى الكمية نفسها من الحرارة ، وأن كلا منهما يرتبط مع الآخر من خلال العلاقة التالية :

$$1 \text{ cal} = 4.1840 \text{ J}$$

والتجارب التى تثبت أن الطاقة لا تفنى ولا تخلق من عدم ، ولكنها تتحول من صورة إلى أخرى كثيرة، ومنها : عند بذل قدر من الطاقة فى ضغط لولب من الصلب، ثم إذابته (وهو مضغوط) فى حمض ؛ فقد يبدو أن الطاقة التى بذلت فى ضغط اللولب قد فقدت . ولكن فى الحقيقة إنها اختزنت باللولب ، ويؤكد ذلك أن كمية الحرارة التى تنتج من ذوبان اللولب المضغوط ، تكون أكبر من تلك التى تنتج عن ذوبان اللولب نفسه وهو غير مضغوط . والفرق بين القيمتين يساوى مقدار الشغل المبذول فى ضغط اللولب (فى هذه الحالة ، نجد أن الشغل قد تحول إلى حرارة).

ويمكن التعبير عن القانون الأول للديناميكا الحرارية بالصيغة التالية :

$$\Delta E = q - w \qquad \text{............ (29)}$$

حيث إن :

ΔE : هى مقدار التغير فى الطاقة الداخلية للنظام .

q : كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة بواسطة النظام .

w : الشغل المبذول على أو بواسطة النظام .

الطاقة الداخلية "E" : Internal Energy .

الطاقة الداخلية لأى نظام معزول تكون قيمة ثابتة ، وهى تشمل كل أنواع الطاقة الخاصة بهذا النظام ؛ فهى مجموع طاقات التجاذب والتنافر بين الذرات والجزيئات والأيونات ، وكذلك طاقات الحركة لجميع أجزاء ذلك النظام . والقيمة الحقيقية للطاقة الداخلية "E" لأى نظام غير معروفة ولا يمكن حسابها بالضبط .

والديناميكا الحرارية تهتم فقط بدراسة التغيرات فى الطاقة الداخلية المصاحبة للتفاعلات والتغيرات الكيميائية ، والتى يمكن قياسها . وكما هو معروف ، فإن التفاعلات أو التغيرات الكيميائية يصاحبها كسر للروابط ، وإعادة ترتيب للذرات (ينتج عنه تكون مركبات جديدة وهى المواد الناتجة) ؛ مما يؤدى إلى تغير فى الطاقة الداخلية (المواد الناتجة تكون لها طاقة داخلية تختلف عن طاقة المواد الأصلية) .

ويدل الرمز "Δ" على تغير ، وفى الكيمياء الفيزيائية يشير هذا الرمز إلى الفرق بين قيمتى خاصية معينة فى الحالتين الابتدائية والنهائية ؛ فمثلاً إذا عبرنا عن الطاقة الداخلية للنظام فى الحالة الابتدائية بالرمز (E_1) ، وفى الحالة النهائية بالرمز (E_2) ، بالنسبة للتفاعل التالى :

$$\text{state (1)} \longrightarrow \text{state (2)}$$
$$\text{"}E_1\text{"} \qquad\qquad \text{"}E_2\text{"}$$

فيكون

$$\Delta E = E_2 - E_1 \qquad \text{................ (30)}$$

وتتغير طاقة أية مجموعة إذا بذلت شغلاً أو بذل عليها شغل ، أو إذا امتصت أو أطلقت حرارة .

وحيث إنه لا يستطاع خلق الطاقة من العدم أو إفنائها ، فإن الطاقة الداخلية للنظام فى الحالة النهائية لابد وأن تساوى مجموع الطاقة الداخلية فى الحالة الابتدائية ، والطاقة المضافة على شكل حرارة أو أى نوع من الشغل ، ويعبر عنها بالصيغة التالية :

$$E_2 = E_1 + (q - w) \qquad \text{................ (31)}$$

$$\therefore E_2 - E_1 = \Delta E = q - w \qquad \text{................ (32)}$$

وتمثل المعادلة السابقة الصيغة الرياضية للقانون الأول للديناميكا الحرارية. ومن المهم أن ندرك أن E_1 وE_2 كميتان ديناميكيتان حراريتـان من مميزات حـالة المجموعة .

وأن ΔE لا تتغير قيمتها مهما كان الطريق (المسار) الذى يسلكه التغير من الحالة (1) إلى الحالة(2)؛ أى إن الطاقة الداخلية لأى نظام تعتمد فقط على حالة النظام ، وليس على الطريقة التى وصل بها النظام إلى تلك الحالة ؛ ولذلك تسمى الطاقة الداخلية (E) دالة حالة .

دالة الحالة : Function of state

هى تلك الخاصية أو الكمية التى تعتمد فقط على الحالة الابتدائية قبل التغير ، والحالة النهائية بعد التغير ، بغض النظر عن الطريق أو المسار الذى تم من خلاله التغير .

ومن أمثلتها: الطاقة الداخلية "E"، والمحتوى الحرارى (الإنثالبى) "H".

أما الكميات "q" و"w" فإن قيمتها قد تتغير كثيراً بتغير ظروف التجربة ، وبالتالى فهى لا تعتبر «دالة حالة» ، حيث إنها تعتمد على المسار والخطوات التى تم من خلالها التغير ، ولا تعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية فقط .

كمية الحرارة "q" والشغل المبذول "w" .

الكميات q و w هى كميات متجهة ؛ أى لها قيمة واتجاه تمثله ، إما إشارة موجبة (+) أو إشارة سالبة (−) .

وتعرف "q" بأنها كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة من النظام ، أثناء حدوث التغير الكيميائى .

فإذا كانت قيمة "q" موجبة (q +) ، فيدل ذلك على أن النظام يمتص حرارة من الوسط المحيط به (ماص للحرارة) .

أما إذا كانت قيمة "q" سالبة (q -) ، فيدل ذلك على أن النظام قد فقد جزءاً من حرارته ، وتسربت إلى الوسط المحيط (طارد للحرارة) .

وتعرف "w" بأنها الشغل المبذول بواسطة أو على النظام . فإذا كان الشغل مبذولاً بواسطة النظام ، فإن "w" تأخذ إشارة موجبة (+ w) ، أما إذا كان الشغل مبذولاً على النظام ، فإن "w" تأخذ إشارة سالبة (- w) .

والحالتان الابتدائية والنهائية لمجموعة مهمتان بالنسبة للديناميكا الحرارية ، ويجب التمييز بينهما وبين العملية التى تمر خلالها المجموعة من حالة إلى أخرى. فإذا لم يحدث تغير فى الطاقة الداخلية (كما هو الحال فى التمدد ثابت درجة الحرارة لغاز مثالى) ، فإن الشغل المبذول لابد وأن يساوى الحرارة الممتصة تماماً . ففى هذه الحالة، فإن ΔE = صفر .

ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية ، نجد أن :

$$\Delta E = q - w \qquad .... (33)$$

$$0 = q - w \qquad .... (34)$$

$$\therefore q = w \qquad .... (35)$$

وعلى العموم ، يمكن القول أنه إذا حدث تفاعل كيميائى ، ونقصت الطاقة الداخلية للمجموعة ؛ أى أصبحت "E_2" أقل من "E_1" ، فإن الطاقة المنطلقة تظهر على شكل حرارة متصاعدة "q" ، وشغل مبذول "w" .

وليست هناك علاقة بين الكميتين النسبيتين للحرارة والشغل ، ولكن لابد أن يكون الفرق بينهما (q - w) للتغير مساوياً للتغير فى الطاقة الداخلية . ويمكن تحت ظروف خاصة أن تكون قيمة أى من "q" أو "w" أو كليهما مساوية للصفر .

ويمكن كتابة المعادلة السابقة فى حالة التغيرات المتناهية فى الصغر على الشكل :

$$\Delta E = dq - dw \qquad .... (36)$$

غير أنه يوجد تحفظ مهم، يلزم أخذه فى الاعتبار عند استعمال "dq"dw فالتغيرات فى الطاقة الداخلية "E" مثل التغيرات فى الضغط والحجم ، لا تعتمد إلا على الحالتين الابتدائية والنهائية ، دون حساب للخطوات المتخللة . وتعتبر فى الرياضيات من نوع التفاضلات التامة ، ويمثل تكاملها بالصيغة :

$$\int_{E_1}^{E_2} = E_2 - E_1 = \Delta E \qquad .... (37)$$

ولكن على النقيض تماماً ، لا تمثل أى من "q" أو "w" فرقاً بين حالتين ابتدائية ونهائية ، بل إنهما بالأحرى يعودان على عمليات وليس على حالات . وتعتمد قيمتاها على الطريقة التى حدث بها التغير . ولذلك ، لا يعتبر أى من dq أو dw على الشكل q_1 ، q_2 أو w_1 ، w_2 ولكن يكتب تكاملهما ببساطة على الشكل "q" أو "w" .

اعتماد q، w على المسار

تعتمد قيمة كل q و w على الطريقة ، التى يتم بها تغـيير حالة النظام من الحالة البدائية إلى الحالة النهائية ، بينما يكون الفرق بينهما $(q - w)$ مقداراً ثابتاً يساوى "ΔE" ، بغض النظر عن الطريقة التى تم بها التغير .

ولتوضيح اعتماد كل من q و w على الطريقة والمسار ، الذى يتم من خلاله التغير (التفاعل) ، نشرح المثال التالى :

المثال :

فى الشكل (3-5) تتكون الحالة الابتدائية "A" من ثقل معلق بخيط فى سقف حجرة ، وتتكون الحالة النهائية "B" من الثقل ، وهو على أرضية الحجرة (مثلاً) . ويمكن إجراء العملية المطلوبة ، والانتقال من الحالة "A" إلى الحالة "B" من خلال طريقتين مختلفتين ، وهما :

الطريقة الأولى :

وتتم هذه الطريقة بقطع الخيط المعلق به الثقل فى سقف الغرفة ، حيث يهبط الثقل ويسقط سقوطاً حراً، ويصل إلى الحالة "B" . وفى هذه الطريقة، لم يحدث أى شغل ميكانيكى ، ولكن تتغير طاقة الوضع الكامنة فى الثقل عند هذا الارتفاع ، وتتحول إلى طاقة حركية ، يندفع بها الجسم نحو الأرض ، وعند اصطدامه بسطح الأرض تتحول هذه الطاقة الحركية إلى طاقة حرارية ، تظهر على هيئة ارتفاع فى درجة حرارة الأرضية التى تم عندها الاصطدام .

ويعبر عن التغيرات الحادثة فى هذه الطريقة على النحو التالى :

$$w = 0 \quad \text{و} \quad q = -ve \quad \text{و} \quad \Delta E = q - w$$

الطريقة الثانية :

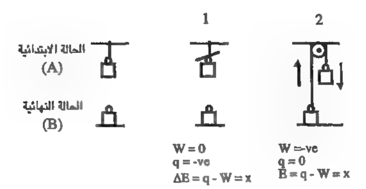
وتتم هذه الطريقة بربط الثقل بخيط معلق به ثقل آخر (أصغر قليلاً جداً) بحيث ينزلق الثقل على بكرة ببطء ؛ حتى يصل إلى أرضية الغرفة ، وبالتالى يرفع الثقل الآخر إلى سقف الغرفة .

وفى هذه الطريقة ، نلاحظ أن النظام لم يفقد أو يكتسب حرارة ، أما طاقة الوضع التى فقدها النظام (نتيجة تغير موضعه)، فقد ظهرت على هيئة شـغل بذله الثقـل فى رفع الثقل الآخر إلى سقف الحجرة (شغل مبذول بواسطة النظام) .

ويعبر عن التغيرات الحادثة فى هذه الطريقة على النحو التالى :

$$w = +ve \quad , \quad q = 0 \quad , \quad \Delta E = q - w$$

وكما هو واضح ، فإن قيمة كل من q و w قد اختلفت فى الطريقتين ، ولكن الفرق بينهما لم يختلف ؛ لأنه يساوى "ΔE" التى تساوى الفرق $(E_2 - E_1)$، علماً بأن الحالة الابتدائية والحالة النهائية لم تتغير فى الطريقتين.



شكل (3-5) : تغيير النظام من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية ، وتأثير ذلك على قيم كل من q ، w .

مـــثال(4) :

عندما يتمدد غاز موضوع في أسطوانة مزودة بمكبس (عديم الوزن والاحتكاك) ضد ضغط خارجي ثابت قدره (1atm) من (5 liters) إلى (10 liters) ، فإنه يمتص حرارة قدرها (400 J) من الوسط المحيط. احسب "ΔE" لهذه العملية .

الحـــل:

$$P = 1 \text{ atm} \quad , \quad V_1 = 5 \text{ litres} \quad , \quad V_2 = 10 \text{ litres}$$

$$q = 400 \text{ J} \quad , \quad \Delta E = ?$$

$$\Delta E = q - w$$

ولحساب "ΔE" ، فإننا نحتاج إلى حساب قيمة "w" :

$$W = P(V_2 - V_1)$$

$$W = 1(10 - 5)$$

$$W = 5 \text{ L.atm} .$$

$$W = 5 \text{ L.atm.} \times \frac{1.987 \text{ Cal}}{0.0821 \text{ L.atm.}}$$

$$W = 121.01 \text{ cal}$$

$$W = 121.01 \times 4.184 \text{ J}$$

$$W = 506.31 \text{ J}$$

$$\Delta E = q - w$$

$$\Delta E = 400.00 - 506.31$$

$$\Delta E = 106.31 \text{ J}$$

حرارة التفاعل عند حجم ثابت (q_v) :

Heat of reaction at Const.Volume

فى كثير من الحالات ، يكون الشغل المبذول "w" من النوع الذى ينشأ عن تغيرات الضغط والحجم ؛ أى إن :

$$dw = p\Delta v \quad \text{.............. (38)}$$

فإذا كان التفاعل يتم عند حجم ثابت ، أى إنه لايكون هناك تغيير فى الحجم ، أى إن :

$$V_1 = V_2 = V$$

مما يعنى أن

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 0$$

$$p\Delta V = 0 \quad \text{.............. (39)}$$

ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية ، فإن :

$$dE = dq - p\Delta V \quad \text{.............. (40)}$$

وبالتعويض عن قيمة $(p\Delta V = 0)$ فى المعادلة السابقة ، فإن :

$$\Delta E = q - 0 \quad \text{.............. (41)}$$

$$\therefore \Delta E = q_v \quad \text{.............. (42)}$$

وبناءً على المعادلة السابقة ، فإنه بالنسبة للتفاعلات التى تتم عند حجم ثابت (لايصاحبها حدوث شغل)، فإن التغير فى الطاقة الداخلية للنظام يظهر على هيئة تغير حرارى فقط .

فإذا حدث التفاعل الكيميائى عند ثبوت الحجم ، ونقصت الطاقة للنظام ، أى أصبحت " E_2" أقل من " E_1" ، فإن الطاقة المنطلقة تظهر على شكل حرارة متصاعدة فقط (تفاعل طارد للحرارة) .

أما إذا حدث التفاعل الكيميائى عند ثبوت الحجم ، وزادت الطاقة للنظام، أى أصبحت " E_2" أكبر من " E_1" ، فإن الطاقة الزائدة تكون عبارة عن حرارة ممتصة من الوسط بواسطة النظام (تفاعل ماص للحرارة) .

المحتوى الحرارى (الإنثالبى) :

Heat Content (Enthalpy) : "H"

فى حالة العمليات التى تتم عند حجم ثابت ، فإن المحتوى الحرارى للنظام يكون مساوياً لطاقته الداخلية "E" ، حيث إنه لا يحدث شغل فى مثل هذه العمليات ، وبالتالى فإن $PV = 0$.

أما فى حالة العمليات التى تتم عند ضغط ثابت (مثل التفاعلات التى تتم فى آنية مفتوحة ؛ حيث تكون معرضة للضغط الجوى وهو ضغط ثابت) ، حيث تشتمل على غازات ناتجة أو متفاعلة ، فإن النظام يبذل طاقة على هيئة شغل (PV) .

وعلى ذلك ، يكون المحتوى الحرارى الكلى للنظام – عند ثبوت الضغط – يكافئ الطاقة الداخلية للنظام "E" ، بالإضافة إلى الطاقة المبذولة على هيئة شغل "PV" . وهكذا ، تتحدد الطاقة الكلية للنظام بحاصل الجمع (E + PV) ، وتعرف هذه الكمية بالمحتوى الحرارى للنظام أو الإنثالبى ، ويرمز لها بالرمز "H"

$$H = E + PV \qquad \text{.............. (43)}$$

والإنثالبى"H" مثله تماماً مثل "E" ، يعتبر دالة حالة ؛ حيث إنه يعتمد فقط على الحالة الابتدائية والحالة النهائية ، بغض النظر عن المسار الذى تم من خلاله التغير .

حرارة التفاعل عند ضغط ثابت (q_p) :

Heat of reaction at Constant.Pressure

فى حالة التفاعلات التى تتم عند ضغط ثابت ، فإنه يكون من المناسب استخدام دالة الإنثالبى ، والتى يعبر عنها رياضياً :

$$H = E + PV \qquad \text{............ (44)}$$

وبإجراء التفاضل لهذه المعادلة ، فإن :

$$dH = dE + d(PV) \qquad \text{............ (45)}$$

$$dH = dE + PdV + VdP \qquad \text{............ (46)}$$

$$\therefore\ \Delta H = \Delta E + P\Delta V + V\Delta P \qquad \text{............ (47)}$$

وحيث إن $\Delta E = q - P\Delta V$ ⟵ من القانون الأول :

$$\therefore\ \Delta H = q - P\Delta V + P\Delta V + V\Delta P \qquad \text{........... (48)}$$

$$\therefore\ \Delta H = q + V\Delta P \qquad \text{............ (49)}$$

وعند ثبوت الضغط ، فإن $\Delta P = 0$

$$\therefore\ \Delta H = q + 0 \qquad \text{............ (50)}$$

$$\Delta H = q_p \qquad \text{............ (51)}$$

أى إن الحرارة الممتصة أو المنبعثة فى عملية ما تتم تحت ضغط ثابت تساوى التغير فى المحتوى الحرارى .

وبالتالى يمكن تعميم الكلام السابق كما يلى :

1 – فى مسعر ثابت الحجم ، تكون الحرارة المنطلقة مقياساً للنقص فى الطاقة الداخلية "E".

2 – فى مسعر ثابت الضغط ، تكون الحرارة المنطلقة مقياساً للنقص فى المحتوى الحرارى "H" .

العلاقة بين كميتي الحرارة عند حجم ثابت وضغط ثابت:

نفرض أنه لدينا نظام يرمز لمحتواه الحرارى فى حالته الابتدائية بالرمز (H_1)، وفى حالته النهائية بالرمز (H_2) ، طبقاً للمعادلة التالية :

$$\text{Reactants} \rightleftharpoons \text{Products} \quad ....\ (52)$$

(الحالة النهائية) مواد ناتجة   مواد متفاعلة (الحالة الابتدائية)

$H_2 = E_2 + P_2V_2$ $H_1 = E_1 + P_1V_1$

فإن التغير فى الإنثالبى لهذا التفاعل (التغير) يعبر عنه بالعلاقة التالية :

$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad ....\ (53)$$

$$\Delta H = \left(E_2 + P_2V_2\right) - \left(E_1 + P_1V_1\right) \quad ....\ (54)$$

ولكن $P = P_2 = P_1$ ؛ لأن "H" دالة حالة عند ثبوت الضغط ، فإن :

$$\therefore \Delta H = E_2 + PV_2 - E_1 - PV_1 \quad ....\ (55)$$

وبإعادة ترتيب المعادلة السابقة ، فإننا نحصل على :

$$\Delta H = \left(E_2 - E_1\right) + P\left(V_2 - V_1\right) \quad ....\ (56)$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad ....\ (57)$$

وحيث إن : $q_p = \Delta H$ ، $q_v = \Delta E$

فإن :

$$q_p = q_v + P\Delta V \quad ....\ (58)$$

وفى حالة العمليات التى تشتمل على غازات ، فإنه يمكن تطبيق المعادلة العامة للغازات (باعتبار أن الغاز يسلك سلوكاً مثالياً) :

$$PV = n\,RT \quad ....\ (59)$$

(وحيث إن التغير فى الحجم للغاز يكافئه تغير فى أعداد الجزيئات ، بينما تكون العوامل الأخرى ثابتة).

$$P\Delta V = \Delta nRT \quad ....\ (60)$$

ومن العلاقة :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad ....\ (61)$$

فإن :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_g RT \quad ....\ (62)$$

حيث "Δn_g" تمثل الفرق بين أعداد جزيئات النواتج وأعداد جزيئات المتفاعلات ، بشرط أن تكون جمعيها فى الحالة الغازية .

مـــثال (5) :

احسب (ΔE) بالنسبة للتفاعل التالى ، والذى يتم عند (25°C) :

$$2\,CO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2\,CO_{2(g)}$$

علماً بأن : $\Delta H = -135.272$ cal   ($R = 1.987$ l. atm / °K. mol.) .

الحـــــل :

$$T = 25 + 273 = 298\ ^\circ K\ ,\ \Delta H = -\ 135.272\ \ ,\ \ R = 1.987$$

$$\Delta n_g = 2 - 3 = -1$$

وبالتعويض فى العلاقة التالية :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_g RT$$

$$\Delta E = \Delta H - \Delta n_g RT$$

$$\Delta E = -\ 135.272 - (-1)\ (1.987)\ (298)$$

$$\Delta E = -\ 135.272 + 590.040$$

$$\Delta E = 454.768\ cal\ .$$

مـــثال (6) :

احسب ΔH بالنسبة للتفاعل التالى :

$$C_{(s)} + 2\ H_{2(g)} \longrightarrow CH_{4(g)}$$

والذى يتم عند حجم ثابت إذا علمت أن الحرارة المنبعثة هى (511.24 cal.) مع فرض أن التفاعل يتم عند (25°C) ، علما بأن (R = 1.987 l. atm /°K. mol.) .

الحـــــل :

$$T = 25 + 273 + 298\ ^\circ K\ ,\ \Delta E = -\ 511.24\ cal\ \ ,\ \ R = 1.987$$

$$\Delta n = 1 - 2 = -1$$

وبالتعويض فى العلاقة التالية :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_g\ RT$$

$$\Delta H = -\ 511.24 + (-1)\ (1.987)\ (298)$$

$$\Delta H = -\ 511.24 - 590.040$$

$$\Delta H = -\ 1101.280\ cal\ .$$

مـــثال (7) :

كمية الحرارة الممتصة عند الضغط الجوى لتبخير جزئ جرامى واحد من الماء (أى تحويل الماء من الحالة السائلة إلى بخار) هى (9720 cal) .

احسب التغير الحرارى إذا حدث ذلك التغير عند ثبوت الحجم ، علماً بأن :

R = 1.987 .

الحـــــل :

تحويل جزئ الماء من سائل إلى بخار ، يتبع المعادلة التالية :

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$$

$\therefore \Delta n = 1 - 0 = 1$

درجة الحرارة التي يغلي عندها الماء هي (100°C) ، وعليه فإن :

$T = 100 + 273 = 373\ °K$

وحيث إن الحرارة المنطلقة عند ثبوت الضغط = ΔH

$\therefore \Delta H = 9720\ Cal.$

وبالتعويض في العلاقة :

$\Delta H = \Delta E + \Delta n_g RT$

$\Delta E = \Delta H - \Delta n_g RT$

$\Delta E = 9720.00 - (-1)(1.987)(373)$

$\Delta E = 9720.00 - 738.54$

$\Delta E = 8981.46\ cal.$

مـــثال (8) :

قيست حرارة الاحتراق لغاز الميثان عند حجم ثابت في مسعر القنبلة عند (25°C) ، ووجد أنها (- 211.613 cal) .

احسب قيمة ΔH لهذا التفاعل ، علماً بأن $R = 1.987\ cal / mol\ .\ °K$

الحـــل :

يحترق غاز الميثان طبقاً للمعادلة التالية :

$$CH_{4(g)} + 2\,O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)}$$

$$\Delta n = 1 - 3 = -2$$

$\Delta E = -211.613\ cal.$ و $T = 25 + 273 = 298\ °K$

$\Delta H = \Delta E + \Delta n_g RT$

$\Delta H = -211.613 + (-2)(1.987)(298)$

$\Delta H = -211.613 - 1184.252$

$\Delta H = -1395.865\ cal.$

أسئلة ومسائل عامة

1 – ما مفهوم علم الديناميكا الحرارية ؟ وما أهميته ؟

2 – ما المقصود بتلقائية التفاعل الكيميائى ؟

3 – عرِّف كلاً مما يأتى :

* النظام .

* المحيطات .

* العموم الطبيعى .

4 – اكتب مذكرات مختصرة عن أنواع النظام .

5 – عرِّف :

* الخواص الماكروسكوبية .

* الخواص الميكروسكوبية .

6 – ما المقصود بالعمليات العكسية والعمليات غير العكسية ؟

7 – عرِّف كلاً مما يأتى :

* العملية الأيزوثيرمالية .

* العملية الأدياباتيكية .

* العملية الأيزوباركية .

* العملية الأيزوكورية .

* العملية المغلقة .

8 – عرِّف الطاقة ، ثم تكلم عن أشكالها وأنواعها .

9 – تكلم عن تجارب جيمس جول والمكافئ الحرارى .

10– وضح كيف يمكن استنباط الشغل المبذول عند ضغط خارجى ثابت .

11– اذكر نص القانون الصفرى للديناميكا الحرارية .

12– ما المقصود بالاتزان الحرارى بين نظامين ؟

13– ما الطاقة الداخلية لأى نظام معروف ؟

14– ما معنى أن الشغل والحرارة كميات متجهة ؟

15- عرّف دالة الحالة .

16- وضح - بالتجربة - إذا ما كانت q و w دالتى حالة أم لا ، مع ذكر السبب .

17- ما حرارة التفاعل عند حجم ثابت ؟ ووضح كيف يمكن استنتاج قيمتها $\Delta E = q_v$.

18- ما حرارة التفاعل عند ضغط ثابت ؟ ووضح كيف يمكن استنتاج قيمتها $\Delta H = q_p$.

19 - استنتج العلاقة بين كميتى الحرارة عند حجم ثابت وعند ضغط ثابت (q_v , q_p) .

20 - ما المقصود بالمحتوى الحرارى (الإنثالبى) ؟

21 - احسب الشغل المبذول (بالسعر والجول) ، عندما يتمدد غاز ضد ضغط خارجي ثابت مقداره (10 atm.) من (1 litre) إلى (2 litres) .

22 - عندما يتمدد غاز موضوع فى أسطوانة مزودة بمكبس (عديم الوزن والاحتكاك) ضد ضغط خارجى ثابت قدره (10 atm.) من (5 litres) إلى (10 litres) ، فإنه يمتص حرارة قدرها (400 J) من الوسط المحيط ، احسب ΔE لهذه العملية.

23 - قيست حرارة الاحتراق لغاز الميثان عند حجم ثابت فى مسعر القنبلة عند 25°C ، ووجد أنها (-211.613 cal) .

احسب قيمة ΔE لهذا التفاعل ، علماً بأن : . (R = 1.987 L. atm / °K. mol) .

الفصل الرابع

الكيمياء الحرارية

- نوعية التفاعلات الكيميائية.
- قياس الحرارة المصاحبة للتفاعل الكيميائى.
- السعة الحرارية لمادة.
- المسعر الحرارى.
- طريقة قياس الحرارة المنطلقة باستخدام المسعر الحراري.
- حرارة التفاعل والمحتوى الحراري.
- الظروف القياسية .
- حرارة التفاعل.
- أنواع حرارات التفاعل :
  * حرارة التكوين.
  * حرارة الاحتراق.
  * حرارة التعادل.
  * حرارة الذوبان.
- أنواع أخرى من الحرارات :
  * حرارة تكوين ذرات غازية.
  * حرارة تكوين الأيونات فى المحاليل المائية.

* طاقة الرابطة.
* حرارة الهدرجة.
* حرارة الانصهار.
* حرارة التبخير.
* حرارة التسامي.

◆ العوامل التي تؤثر على حرارة التفاعل :
* الظروف التي يحدث عندها التفاعل.
* كمية المواد المتفاعلة.
* الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة والناتجة.
* الحرارة النوعية للمواد.
* تأثير درجة الحرارة على حرارة التفاعل.

◆ قوانين الكيمياء الحرارية.

مقدمة :

تهتم الكيمياء الحرارية بدراسة كل ما يتعلق بالحرارة المنطلقة (المنبعثة) ، أو الممتصة نتيجة حدوث أى تفاعل أو تغير كيميائى أو فيزيائى ؛ فالكيمياء الحرارية علم يهتم بدراسة التغيرات الحرارية ، التى تصاحب التفاعلات الكيميائية .

وتنقسم التفاعلات الكيميائية ، طبقاً للتغيرات الحرارية المصاحبة لها ، إلى نوعين، وهما :

أ - تفاعلات طاردة للحرارة : (Exothermic reactions) .

وهى تلك التفاعلات التى يصاحبها انطلاق (انبعاث) كمية من الحرارة .

ومن أمثلتها : اتحاد غاز الهيدروجين (H_2) وغاز النيتروجين (N_2) لتكوين غاز النوشادر (NH_3) ؛ طبقاً المعادلة :

$$N_{2(g)} + 3\,H_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,NH_{3(g)} + Q \qquad \text{............ (1)}$$

ب - تفاعلات ماصة للحرارة : (Endothermic reactions).

وهى تلك التفاعلات التى يصاحبها امتصاص كمية من الحرارة (من الوسط الخارجى) .

ومن أمثلتها : اتحاد غاز الأكسجين (O_2) مع غاز النيتروجين (N_2) لتكوين أكسيد النيتريك :

$$N_{2(g)} + 2\,O_{2(g)} + Q \rightleftharpoons 2\,NO_{2(g)} \qquad \text{............ (2)}$$

وحدة

وحدة الحــــرارة :

ووحدة الحرارة الشائعة الاستعمال فى الكيمياء الفيزيائية هى السعر (Calorie) .

ويعرف السعر (كالورى) بأنه كمية الحرارة اللازمة ، لرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء من 14.5°C إلى 15.5°C ، ولذلك يسمى سعر 15°C.

والسعر كما يستعمله الآن الكيميائيون والفيزيائيون الأمريكيون يعرف - كما سبق أن ذكرنا - بأنه يساوى (4.184 Joule) .

$$1\ cal = 4.184\ Joule\ .$$

قياس الحرارة المصاحبة للتفاعل الكيميائي

إن قياس كمية الحرارة المصاحبة لأى تفاعل كيميائى يتطلب تفهم وتعرف بعض المصطلحات والتعريفات المستخدمة فى هذه القياسات ، مثل : الحرارة النوعية ، والسعة الحرارية ، والمسعر ، وغيرها مما سيرد ذكره فى الأجزاء التالية .

الحرارة النوعية للمادة $(\overline{C})$ Specific Heat :

تعرف الحرارة النوعية لمادة بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة ، بمقدار درجة مئوية واحدة .

الحرارة النوعية للماء Specific Heat of Water :

هى كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء درجة مئوية واحدة ، وهى قيمة ثابتة مقدارها 1 Cal . gm°c أو (4.184 Joule . gm°C) .

السعة الحرارية لمادة Heat Capacity:

هى كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة كتلة المادة درجة مئوية واحدة . ووحداتها هى إما سعر لكل درجة حرارة (Cal / °C) ، أو جول لكل درجة حرارة (J / °C) .

ويتضح من التعريفات السابقة أن هناك علاقة بين السعة الحرارية لمادة والحرارة النوعية لها ، والعلاقة بينهما توضحها المعادلة التالية :

السعة الحرارية = الحرارة النوعية × كتلة المادة .

السعة الحرارية الجزيئية Molar Heat Capacity (C) :

تجرى الحسابات الكيميائية غالباً على أساس الأوزان الجزيئية الجرامية ، ولذلك فإنه من الملائم استعمال السعة الحرارية الجزيئية ، وهى عبارة عن الحرارة النوعية مضروبة فى الوزن الجزيئى للمادة .

وتعرف السعة الحرارية الجزيئية بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جزئ جرامى واحد من المادة درجة مئوية مئوية ، عند درجة الحرارة المعطاة . ووحدة السعة الحرارية الجزيئية هى (سعر / جزئ جرامى . درجة) .

ويمكن التعبير عن السعة الحرارية رياضياً ، كما يلى :

$$C = \frac{q}{dT} \quad .... (3)$$

ومنها ، فإن

$$q = C\, dT \quad .... (4)$$

حيث يمكن حساب كمية الحرارة الممتصة "q" عند ارتفاع درجة حرارة كتلة من مادة ما ، بين درجة حرارة ابتدائية " t_1"، ودرجة حرارة نهائية " t_2" ، باستخدام معادلة السعة الحرارية السابقة باعتبار أن :

$$q = \overline{C} \times m \times (t_2 - t_1) \quad .... (5)$$

كمية الحرارة الممتصة	الحرارة النوعية للمادة	كتلة المادة	مقدار الارتفاع فى درجة الحرارة

وهذه المعادلة هى الأساس الذى بنيت عليه فكرة قياس كمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة من التفاعلات الكيميائية ، باستخدام جهاز خاص يعرف باسم المسعر "Calorimeter" .

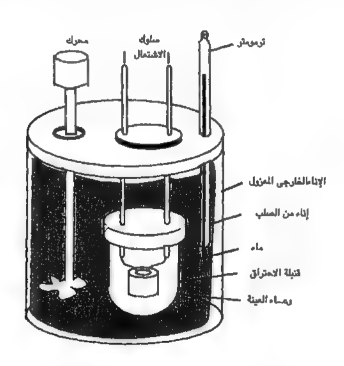
المسعر الحرارى "Calorimeter" :

هو جهاز يستخدم لقياس التغيرات الحرارية (كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة) المصاحبة للتفاعلات الكيميائية .

ويتحـدد نوع المسعر الحرارى المطلوب استخدامه تبعاً لنوع التفاعل الكيميائى المدروس ؛ بمعـنى ما إذا كان التفاعل يتم عند ضغط ثابت أم يتم عند حجم ثابت . فمثلاً ، نجد أن مسعر القنبلة يستخدم لقياس الحرارة المنطلقة فى أثناء عمليات الاحتراق .

ويتكون المسعر الحرارى عادة – كما هو موضح بالشكل (4-1) – من إناء خارجى معزول عزلاً حرارياً جيداً ؛ حتى يمنع تسرب الحرارة من داخل أو خارج هذا الإناء . وتوضع فى هذا الإناء الخارجى كتلة معلومة من الماء ؛ حيث يغمر به الوعاء الذى سيتم به التفاعل .

ويتم إجراء التفاعل باستخدام كميات معروفة من المواد المتفاعلة ، حيث ترتفع درجة حرارة المسعر ومحتوياته من الماء نتيجة انطلاق الحرارة من التفاعل الكيميائى . ويمكن حساب كمية الحرارة المنطلقة من التفاعل بقياس الارتفاع فى درجة الحرارة والسعة الحرارية للمسعر ومحتوياته من الماء .



شكل (4 - 1) المسعر الحرارى (Bomb Calorimeter)

طريقة قياس الحرارة المنطلقة فى تفاعل احتراق عينة باستخدام مسعر القنبلة :

والتجربة التالية توضح طريقة تعيين وحساب الحرارة المنطلقة فى تفاعل كيميائى (احتراق مادة ، مثلاً) :

خطوات التجربة

1 – توزن كمية قليلة من المادة المراد قياس حرارة احتراقها ، وتوضع في المسعر الذي يملأ بغاز الأكسجين تحت ضغط عالٍ .

2 – يغمر المسعر في كمية معلومة من الماء التي توضع في وعاء معزول عزلاً تاماً ، ويستخدم مقلب (Stirrer) لجعل درجة حرارة الماء متجانسة وتعين درجة الحرارة الابتدائية للعينة " t_1 " .

3 – تبدأ عملية الاحتراق بالتسخين الكهربي للمادة (سلك كهربي مغموس في المادة).

4 – الحرارة المنطلقة من الاحتراق تؤخذ بالمسعر ومشتملاته ، وتسبب زيادة في درجة الحرارة ، وتصبح درجة الحرارة النهائية هي " t_2 " .

5 – يمتص الماء والمسعر الحرارة المنطلقة ، وتكون السعة الحرارية الكلية للمسعر ومشتملاته هي (C_{total}) ، وتحسب كما يلي :

$$C_{total} = C_{H_2O} + C_{Calorimeter} \quad \text{.................. (6)}$$

السعة الحرارية الكلية   السعة الحرارية للماء   السعة الحرارية للمسعر

C_{H_2O} السعة الحرارية للماء ، تحسب من كتلة الماء المستخدم والحرارة النوعية للماء.

$C_{Calorimeter}$ السعة الحرارية المسعر ، تحدد بالتجربة ، وتتضمن الطريقة قياس الزيادة في حرارة المسعر بعد استخدام كمية حرارة معروفة لتسخينه والحرارة المستخدمة لهذا الغرض تأتي إما من تفاعل تنطلق منه كمية حرارة معروفة في المسعر ، أو باستخدام كمية من الطاقة الكهربية المقاسة لتسخينه .

6 – كمية الحرارة المنطلقة في التجربة (q) تحسب من السعة الحرارية الكلية (C_{total}) ، ومن الزيادة في درجة الحرارة $(t_2 - t_1)$ ، باستخدام المعادلة التالية :

$$q = (C_{total})\,(t_2 - t_1) \quad \text{................ (7)}$$

مـــثال (1) :

أجري تفاعل كيميائي في مسعر حراري ، يحتوي على 1.2 Kgm من الماء ، فارتفعت درجة الحرارة من 20°C إلى 25°C ، علماً بأن السعة الحرارية للمسعر هي 2.21 KJ / °C ، والحرارة النوعية للماء هي 4.18 J / gm°C .

احسب كمية الحرارة المنطلقة من هذا التفاعل .

الحـــــل:

السعة الحرارية للماء C_{H_2O} = الحرارة النوعية × كتلة الماء

$= 4.18 \times 1200$

$= 5016\ J / {}^\circ C$

$= 5.016\ KJ / ^{\circ}C$

السعة الحرارية للمسعر $C_{Calorimeter} = 2.21\ KJ / ^{\circ}C$

السعة الحرارية الكلية $\left(C_{total}\right) = C_{H_2O} + C_{Calorimeter}$

$C_{total} = 5.016 + 2.21 = 7.226\ KJ / ^{\circ}C$

وبالتالى ، يمكن حساب كمية الحرارة المنطلقة "q" من العلاقة :

$$q = C_{total}\left(t_2 - t_1\right)$$
$$q = 7.226\ (25 - 20)$$
$$q = 7.226 \times 5$$
$$q = 36.130\ KJ.$$

مثال(2) :

يستخدم مسعر القنبلة لقياس الحرارة المنطلقة من احتراق الجلوكوز $\left(C_6H_{12}O_6\right)$. فإذا وضعت (3 gm) من الجلوكوز فى المسعر المملوء بالأكسجين تحت ضغط ، والذى يحتوى (1.5 kgm) من الماء ، وكانت درجة الحرارة الابتدائية هى (19°C) .

احترق الخليط المتفاعل بالتسخين الكهربى بالسلك . وسبب التفاعل زيادة فى درجة حرارة المسعر ومشتملاته إلى (25.5°C) ، علماً بأن السعة الحرارية للمسعر هى (2.21 KJ / °C) .

احسب كمية الحرارة المنطلقة عند حرق مول واحد من الجلوكوز (الحرارة النوعية للماء هى 4.18 J / gm°C) .

الحـل:

$C_{H_2O} =$ كتلة الماء × الحرارة النوعية

$$= 4.18 \times 1500$$
$$C_{H_2O} = 6.270\ KJ / ^{\circ}c$$
$$C_{total} = C_{H_2O} + C_{Calorimeter}$$
$$= 6.27 + 2.21$$
$$C_{total} = 8.48\ KJ / ^{\circ}c$$
$$q = C_{total}\left(t_2 - t_1\right)$$
$$= 8.48\ (25.5 - 19.0)$$
$$= 8.48 \times 6.5$$
$$q = 55.12\ KJ$$

أى إن كمية الحرارة المنطلقة عن حرق (3 gm) من الجلوكوز هى (55.12 KJ) وبالتالي فإن كمية الحرارة المنطلقة من حرق مول واحد من الجلوكوز (X) ، أى ما يعادل (180 gm) ، يمكن حسابه على النحو التالى :

$$3\ gm \longrightarrow 55.12\ KJ$$
$$180\ gm \longrightarrow X\ \ KJ$$

$$\therefore X = \frac{180 \times 55.12}{3} = 65 \times 55.12 = 3307.20\ KJ$$
$$= 3.31 \times 10^{-10}\ KJ$$

وبذلك تكون كمية الحرارة المنطلقة عن حرق مول واحد من الجلوكوز هى $\left(3.31 \times 10^{-10}\right)$ كيلو جول .

حرارة التفاعل والمحتوى الحرارى

كمية الحرارة المصاحبة للتفاعل الكيميائى ، والتى درسنا كيفية تعيينها وحسابها فى الجزء السابق ، يمكن أن تنتج عن تفاعل يتم فى إناء مغلق ؛ بمعنى أن يبقى الحجم ثابتاً طوال فترة التفاعل ؛ حيث لا يكون هناك مجال لعمل أى شغل ؛ أى إن (w=0) . ويرمز للتغير الحرارى المصاحب للتفاعلات ، التى تتم عند حجم ثابت بالرمز "q_v" وهى تساوى مقدار التغير فى الطاقة الداخلية لمحتويات التفاعل ؛ أى إن :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = q_v \qquad \text{... (8)}$$

كذلك ، يمكن أن ينتج هذا التغير الحرارى عن تفاعل يتم فى آنية مفتوحة معرضة للضغط الجوى ، بمعنى أن يبقى الضغط ثابتاً طوال فترة التفاعل ، ويرمز للتغير الحرارى فى هذه الحالة بالرمز "q_p" .

والحرارة الممتصة أو المنطلقة من تفاعلات كيميائية تجرى تحت ضغط ثابت ، يمكن إرجاعها إلى التغير فيما يسمى بالمحتوى الحرارى أو الإنثالبى (Enthalpy) ، ويرمز له بالرمز "H" . وكل مادة نقية لها إنثالبى محدد عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة ، ولذلك فى أى تفاعل كيميائى يمكن التعبير عن التغير فى المحتوى الحرارى "ΔH" ، عن طريق الفرق بين المحتوى الحرارى للمواد الناتجة (H products) والمحتوى الحرارى للمواد المتفاعلة (H reactants) ، طبقاً للمعادلة :

$$\Delta H = H\ products - H\ reactants = H\ reactants \qquad \text{.... (9)}$$

والحرارة المنطلقة أو الممتصة فى أى تفاعل يجرى تحت ضغط ثابت ، ما هى إلا الفرق بين مجموع المحتوى الحرارى للنواتج ومجموع المحتوى الحرارى للمتفاعلات ، أى إن :

$$\Delta H = H_2 - H_1 = q_p \qquad \text{.... (10)}$$

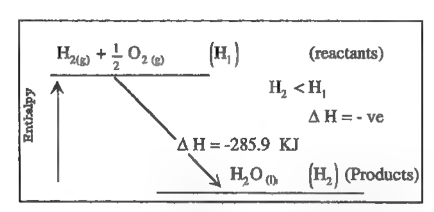
حيث "H_1" : الإنثالبى للمواد المتفاعلة ، "H_2" : الإنثالبى للمواد الناتجة .

وتسمى التفاعلات التى تنطلق منها حرارة بالتفاعلات الطاردة للحرارة ، وتسمى التفاعلات التى تمتص حرارة بالتفاعلات الماصة للحرارة .

وفى حالة التفاعلات التى تنطلق منها حرارة ، يكون المحتوى الحرارى (الإنثالبى) للنواتج أقل من المحتوى الحرارى للمتفاعلات ، وبالتالى تكون "ΔE" ذات قيمة سالبة ، كما واضح من الشكل (5-1) .

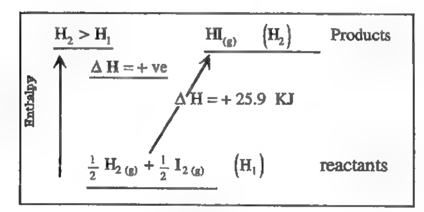
وفى حالة التفاعلات التى تمتص حرارة ، يكون المحتوى الحرارى للنواتج أكبر من المحتوى الحرارى للمتفاعلات ، وبالتالى تكون "ΔE" ذات قيمة موجبة . وفى هذه الحالة ، وللانتقال من المتفاعلات إلى النواتج

لابد من إضافة حرارة إلى المتفاعلات ، كما هو واضح من الشكل (2-5) .



شكل (2-4) : رسم توضيحي لإنثالبي التفاعل الطارد للحرارة

$(\Delta H = -\text{ve} \;\&\; H_2 < H_1)$



شكل (3-4) : رسم توضيحي لإنثالبي التفاعل الماص للحرارة

$(\Delta H = +\text{ve} \;\&\; H_2 > H_1)$

الظروف القياسية Standard Condition :

ويتم – عادة – قياس التغير في الإنثالبي (ΔH) عند الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة . والظروف القياسية هي عندما تكون درجة الحرارة (0°C) أي الصفر المئوي ، وعند ضغط يعادل ضغطاً جوياً واحداً ؛ أي إن (p = 1 atm.). (الإنثالبي لأي عنصر في حالته القياسية يساوي الصفر) .

حرارة التفاعل (Heat of reaction) :

تعرف حرارة التفاعل بأنها «كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة» ، عندما يتفاعل جزئ جرامي واحد من مادة مع جزئ جرامي واحد من مادة أخرى ، من مواد تحددها معادلة التفاعل.

أو هي «التغير في الإنثالبي "ΔH" عندما يتفاعل جزئ جرامي من مادة مع جزئ جرامي من مادة أخرى ، من مواد ، تحددها معادلة التفاعل .

وقد يكون هذا التغير الحراري مصاحبًا لعملية تكوين مادة من عناصرها الأولية، وفي هذه الحالة يسمى ذلك التغير الحراري «حرارة التكوين» . أو يكون هذا التغير الحراري مصاحبًا لعملية احتراق مادة ما فيسمى «حرارة الاحتراق» ، أو يكون مصاحبًا لعملية تعادل بين حمض وقاعدة ، فيسمى «حرارة تعادل» ، .... وهكذا .

أنواع حرارات التفاعل

حرارة التكوين Heat of Formation :

تعرف حرارة التكوين بأنها «التغير في الإنثالبي (ΔH_f) ، عندما يتكون جزئ جرامي واحد (مول واحد) من المادة من عناصرها الأولية في حالاتها القياسية» . والمقصود بالحالة القياسية هي عندما تكون درجة الحرارة هي (0°C) ، والضغط يساوي (1 atm) .

والإنثالبي لأي عنصر في حالته القياسية يساوي الصفر ، و ΔH°_f تعني حرارة التكوين القياسية .

وباستخدام حرارات التكوين للمركبات المختلفة ، يمكن حساب حرارة التفاعل الكيميائي الذي يحتوي على هذه المركبات كنواتج أو متفاعلات ، مع الأخذ في الاعتبار أن حرارة تكوين العنصر في حالته القياسية تساوي الصفر . (وذلك لأنه بمفهوم حرارة التكوين ، فإنها تعني تكوين العنصر من نفسه) .

وعلى العموم ، فإن قيمة ΔH°_f للتفاعل نحصل عليها بطرح إنثالبيات التكوين القياسية للمتفاعلات من إنثالبيات التكوين القياسية للنواتج ؛ أي إن:

$$\Delta H^{\circ}_f = \sum \Delta H^{\circ}_{f(Products)} - \sum \Delta H^{\circ}_{f(reactants)} \qquad \dots (11)$$

مثال (3) :

احسب حرارة تكوين الكحول الإيثيلي ($C_2H_5\,OH$) من الإيثيلين والماء عند 25°c من معرفة حرارة تكوين كل من المواد المتفاعلة والناتجة طبقاً للمعادلة التالية :

$$C_2H_{4(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow C_2H_5\,OH_{(l)}\ ,\ \Delta H^{\circ}_f = ?$$

$$\Delta H^{\circ}_f \quad 12.5\ K\ Cal\ .\ -68.3\ K\ Cal\ .\ \ -66.4\ K\ cal$$

الحل :

$$\Delta H^{\circ}_f = \sum \Delta H^{\circ}_{f(Products)} - \sum \Delta H^{\circ}_{f(reactants)}$$

$$\Delta H^{\circ}_f = \left[\Delta H^{\circ}_{f(C_2H_5\,OH)_l}\right] - \left[\Delta H^{\circ}_{f(C_2H_4)_g} + \Delta H^{\circ}_{f(H_2O)_l}\right]$$

$$= -66.4 - \left[12.5 + (-68.3)\right]$$

$$= -66.4 - (12.5 - 68.3)$$

$$= -66.4 - (-55.8)$$

$$= -66.4 + 55.8$$

$$\Delta H^\circ_f = 10.6\ K.cal.$$

مـــثال (4) :

احسب إنثالبى التفاعل التالى (ΔH°) من معرفة حرارة تكوين المواد المشتركة فى التفاعل :

$$Fe_2O_{3(s)} + 3CO_{(g)} \longrightarrow 2\,Fe_{(s)} + 3\,CO_{2(g)}$$

$$\Delta H^\circ_f \quad -196.5\ K\,cal \quad -26.4\ K\,cal. \qquad 0 \qquad -94.1\ K\,cal.$$

الحـــــل:

$$\Delta H^\circ_f = \sum \Delta H^\circ_{f(Products)} - \sum \Delta H^\circ_{f(reactants)}$$

$$= \left[\Delta H^\circ_{f\,(Fe)_s} + \Delta H^\circ_{f\,(CO_2)_g}\right] - \left[\Delta H^\circ_{f\,(Fe_2O_3)_s} + \Delta H^\circ_{f\,(CO)_g}\right]$$

$$= \left[(2\times 0) + (3\times -94.1)\right] - \left[(-196.5) + (3\times -26.4)\right]$$

$$= \left[0 + (-282.3)\right] - \left[-196.5 + (-79.2)\right]$$

$$= (0 - 282.3) - (-196.5 - 79.2)$$

$$= -282.3 - (-275.7)$$

$$= -282.3 + 275.7$$

$$\Delta H^\circ_f = -6.6\ K\,cal.$$

مـــثال (5) :

احسب التغير الحرارى (ΔH°_f) للتفاعل التالى من معرفة حرارة تكوين كل من المواد المتفاعلة والمواد الناتجة ، طبقاً للمعادلة :

$$C_{(s)} \quad + \quad O_{2(g)} \quad \longrightarrow \quad CO_{2(g)}$$

$$\Delta H^\circ_f \quad 0 \qquad 0 \qquad -94.052\ cal$$

الحـــــل:

$$\Delta H^\circ_f = \sum \Delta H^\circ_{f(Products)} - \sum \Delta H^\circ_{f(reactants)}$$

$$= \left[\Delta H^\circ_{f(CO_2)_g}\right] - \left[\Delta H^\circ_{f(C)_s} + \Delta H^\circ_{f\,(O_2)_g}\right]$$

$$= (-94.052) - (0 + 0)$$

$$\Delta H^\circ_f = -94.052\ cal.$$

$$\Delta H^\circ_f = \Delta H^\circ_{f\,(CO_2)_g}$$

أى إن التغير فى الإنثالبى (التغير الحرارى) ، الذى يصاحب تكوين غاز ثانى أكسيد الكربون من عناصره الأولية ، يساوى حرارة تكوين غاز ثانى أكسيد الكربون .

حرارة الاحتراق Heat of Combustion :

تعرف حرارة احتراق مادة ما بأنها التغير الحرارى (التغير فى الإنثالبى) ، الذى يصاحب حرق جزئ جرامى واحد من تلك المادة حرقاً تاماً فى وجود الأكسجين .

ومن المعلوم أن جميع المركبات العضوية (الهيدروكربونية) تحترق حرقاً تاماً فى وجود الأكسجين لتعطى ثانى أكسيد الكربون والماء . فمثلاً ، يحترق سائل البنزين حرقاً تاماً فى وجود الأكسجين ، ويتكون غاز ثانى أكسيد الكربون والماء ، ويصاحب احتراق البنزين انطلاق كمية من الحرارة ، تعرف بحرارة احتراق البنزين .

مـــثال (6) :

سائل البنزين يحترق فى وجود الأكسجين ، طبقاً للمعادلة التالية :

$$C_6H_{6(l)} + 7.5\ O_{2(g)} \longrightarrow 6\ CO_{2(g)} + 3\ H_2O_{(l)}$$

فإذا كانت الحرارة المتصاعدة عند (300°K) وعند ثبوت الحجم هى 782.5 Cal).

احسب الحرارة المتصاعدة إذا حدث التفاعل عند ضغط ثابت ، علماً بأن :

$(R = 1.987\ l\ .\ atm\ /\ °K\ .\ mol)$.

الحـــل :

$$\Delta E = -782.5\ cal\ ,\ T = 300°K\ ,\ R = 1.987$$

$$\Delta n = 6 - 7.5 = -1.5$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_g\ RT$$

$$\Delta H = -782.5 + (-1.5)(1.987)(300)$$

$$\Delta H = -782.5 - 891.0$$

$$\Delta H = -1673.5\ cal\ .$$

حرارة التعادل Heat of Neutralization :

هى التغير الحرارى (التغير فى الإنثالبى) الناتج ، عندما يتعادل جرام مكافئ من حمض مع جرام مكافئ من قاعدة فى المحاليل المخففة . والمقصود بالمحاليل المخففة هى تلك المحاليل التى تحتوى على كمية كبيرة من الماء ، حيث تكون المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل تامة التفكك ، ومحصلة التفاعل هى ببساطة عملية تكوين الماء غير المتفكك .

ومن الثابت أن قيم حرارة التعادل للأحماض والقواعد القوية واحدة وثابتة، بغض النظر عن نوع الحمض القوى أو القاعدة القوية المستخدمة فى عملية التعادل ، وقيمة حرارة التعادل للأحماض والقواعد القوية تساوى (13.7 K. cal -) ، أو(57.4Kj -) . وقد أمكن ثبات قيمة حرارة التعادل للأحماض والقواعد القوية ، مهما اختلف نوعها ، على أساس أن التفاعل الحقيقى فى عملية التعادل هو اتحاد أيونات الهيدروجين (H^+) وأيونات الهيدروكسيل (OH^-) لتكوين الماء :

$$H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)}\quad ,\quad \Delta H = -57.4\ KJ \qquad .....(12)$$

وعلى ذلك نجد أن :

$$HCl + Na\,OH \longrightarrow Na\,CL + H_2O\ ,\ \ \Delta H = -\,57.4\ KJ\ . \qquad .... (13)$$

$$HNO_3 + KOH \longrightarrow KNO_3 + H_2O\ ,\ \ \Delta H = -\,57.4\ KJ\ . \qquad .... (14)$$

أما فى حالة الأحماض والقواعد الضعيفة (غير تامة التفكك) ، فإن حرارة التعادل الناتجة سوف تختلف عن المقدار (57.4 KJ -) ؛ لأن التفاعل سوف يشتمل على عملية تفكك الحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفة (تفاعل ماص للحرارة) ، وعملية تكوين الماء من أيونات (H^+) و (OH^-) (تفاعل طارد للحرارة) ، وتكون حرارة التعادل فى هذه الحالة ، هى محصلة العمليتين السابقتين . وبالتالى فإن حرارة التعادل فى حالة الأحماض والقواعد الضعيفة سوف تتوقف على نوع الحمض أو القاعدة الضعيفة .

حرارة الإذابة Heat of Solution

هى التغير فى الإنثالبى (كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة) الناتج عند إذابة واحد مول (جزئ جرامى واحد) من المادة المذابة (solute) فى كمية وفيرة من المذيب (solvent) ، حيث لا يحدث أى تغير فى حرارة المحلول عند تخفيفه.

وعند إذابة مادة ما فى مذيب معين ، فإنه يحدث تغير حرارى ، بمعنى أنه يصاحب عملية الإذابة إما امتصاص حرارة وإما انطلاق حرارة . ومن الثابت أن حرارة إذابة كلوريد الأمونيوم موجبة ؛ أى إنه يذوب فى الماء مع امتصاص حرارة . ويمكن ملاحظة ذلك عملياً ، من برودة الإناء الذى تتم فيه عملية الإذابة ، بينما نجد أن حرارة إذابة هيدروكسيد الصوديوم سالبة ، أى إنها تذوب فى الماء مع إطلاق حرارة نشعر بها من خلال سخونة الإناء الذى تتم به عملية الإذابة .

وتعتمد قيمة التغير الحرارى – عند درجة حرارة وضغط معينين – على كمية المذيب الذى تحدث فيه الإذابة . ولذلك يلزم تحديد عدد مولات المذيب لكل مول من المذاب ، عند الإشارة إلى حرارة الإذابة :

$$H_2SO_{4(l)} + 10\,H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2SO_4\ .\ 10\,H_2O \qquad و$$

$$\Delta H^{\circ}_{25^{\circ}C} = -\,16.24\ Cal \qquad .... (15)$$

وتعتبر حرارة الإذابة هى التغير الحرارى الناشئ عن إضافة كمية معينة من مذاب نقى إلى كمية معينة من مذيب ، عند ظروف من درجة الحرارة والضغط الثابتتين.

ويمكن أن تمثل عملية الإذابة بالمعادلة التالية :

$$HCl_{(g)} + n\ aq \longrightarrow HCl\ .\ n\ aq \qquad .... (16)$$

والرمز "aq" يمثل المذيب ، وهو هنا الماء و "n" هى عدد مولات المذيب، علماً بأن كمية الحرارة المنطلقة تعتمد على قيمة "n" كما هو موضح فى المعادلات التالية :

$$HCl_{(g)} + 5\,H_2O_{(l)} = HCl\ .\ 5\,H_2O \qquad و$$

$$\Delta H_{298} = -\,63.995\ KJ\ . \qquad .... (17)$$

و $$HCl_{(g)} + 25\,H_2O_{(l)} = HCl\,.\,25\,H_2O$$

$$\Delta H_{298} = -\,72.177\ KJ\,. \qquad ....(18)$$

و $$HCl_{(g)} + \quad aq \quad = HCl_{(aq)}$$

$$\Delta H_{298} = -\,75.076\ KJ\,. \qquad ....(19)$$

وفى كل حالة – من الحالات الثلاث السابقة – فإن الحرارة المنطلقة لكل مول من المذيب هى حرارة الإذابة الصحيحة عند هذه الظروف . والقيمة الأخيرة هى عبارة عن الحرارة الكلية المنطلقة من عملية الإذابة . والمقطع "aq" تمثل محلولاً مائياً مخففاً لدرجة أن أى تخفيف آخر لا ينتج عنه تأثيرات حرارية ، وتسمى قيمة "ΔH" الناتجة بحرارة الإذابة الحقيقية لحمض HCl .

العمليات التي تصاحب عملية الإذابة

عند إذابة مذاب ما فى مذيب معين ، فإنه تحدث عمليتان ، وهما :

العملية الأولى : وهى عملية ماصة للحرارة .

وهى العملية التى تصاحب تكسير هيكل البللورة المذابة إلى أيونات منفردة فى المحلول (بالنسبة للمركب الأيونى) ، أو إلى جسيمات دقيقة (بالنسبة للمواد العضوية غير المتأينة ، مثل : السكر أو اليوريا) .

العملية الثانية : وهى غالباً عملية طاردة للحرارة .

وهى عملية تحدث بعد تكسير البللورات ، وهى تنتج عن تجاذب الأيونات الناتجة مع جزيئات المذيب ، وتسمى هذه العملية الهيدرة (hydration) أو الإماهة .

فعند إذابة مذاب ما فى مذيب معين يحدث تغير حرارى . وبتوالى إضافة زيادة من المذيب يحدث تغير حرارى ، ويسمى هذا التغير الحرارى لكل مول من المذاب بحرارة التخفيف عند التركيز المعين .

ويستمر التغير الحرارى الناتج عن استمرار التخفيف ، ولكنه يكون بدرجة أقل حتى نصل إلى تخفيف معين ، لا يحدث بعده تغير حرارى . ويسمى مجموع التغيرات الحرارية حتى الوصول إلى تخفيف لانهائى بحرارة الإذابة فى كمية لانهائية من المذيب، وحينئذ يعبر عن المحلول بالرمز "aq" .

وعادة تقدر حرارة الإذابة عند تركيز معين ، ثم تقدر حرارة التخفيف حتى التركيزات الأخرى المطلوبة، ثم يخطط رسم بيانى للعلاقة بين التخفيف والتغير الحرارى الناتج ، ويمر المنحنى البيانى الناتج حتى تخفيف لانهائى (التركيز = صفر) . وحينئذ ، نحصل على قيمة التغير الحرارى الكلى الناتج عن إذابة جزئ جرامى من المذاب فى كمية لانهائية من المذيب .

أنواع أخـــرى من الحـــرارات

١ – حرارة تكوين ذرات غازية

هى كمية الحرارة اللازمة الحصول على ذرة غازية من عنصر مستقل . وفى حالة المواد الصلبة ، فإن حرارة التذرية تساوى حرارة التسامى .

مثال ذلك : حرارة التذرية الكربون هى (716.68 KJ) ؛ حيث إن :

$$C_{(s)} \longrightarrow C_{(g)} \,, \quad \Delta H^{\circ}_{298^{\circ}K} = -716.68 \text{ KJ} . \qquad .... (20)$$

٢ - حرارة تكوين الأيونات فى المحلول المائى

من الممكن حساب حرارة تكوين الأيونات في المحاليل المائية ، وجدولة تلك القيم لاستخدامها فى حساب حرارة التفاعلات فى المحاليل المائية ، التى تشمل هذه الأيونات. ولكن هناك مشكلة تتمثل فى أننا لا نستطيع قياس حرارة تكوين الأيون المنفرد؛ لأنه طبقاً لقانون التعادل الكهربى ، لابد من وجود أيونين على الأقل فى أى تفاعل (تفكك) يشمل الأيونات .

فلو اعتبرنا مثلا : تفاعل إذابة غاز كلوريد الهيدروجين فى الماء :

$$HCl_{(g)} + aq \longrightarrow H^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)} \qquad .... (21)$$

نلاحظ تكون أيونين ، وهما : "H^{+}" و "Cl^{-}" .

ولحل هذه المشكلة فلقد تم الاتفاق على اعتبار أن حرارة تكوين أيون الهيدروجين $\left(H^{+}_{aq}\right)$ تساوى الصفر .

$$\Delta H^{\circ}_{f}\left(H^{+}_{aq}\right) = 0$$

وبالتالى يمكن حساب بقية حرارات التكوين للأيونات المختلفة ، على أساس أن حرارة تكوين H^{+}_{aq} تساوى الصفر .

٣ - طاقة الرابطة (حرارة تكوين أو كسر الرابطة) Bond energy

من المعروف أن الذرات تكون فيما بينها روابط لتكوين الجزيئات ، وتحتاج إلى طاقة لكسر تلك الروابط والحصول على الذرات (أثناء التفاعلات) . والطاقة اللازمة لكسر الرابطة هى ما نسميه بطاقة الرابطة .

وتعرف طاقة الرابطة بأنها : «التغير فى الإنثالبى (ΔH) عند كسر مول واحد من الروابط فى الحالة الغازية ؛ لإعطاء ذرات فى الحالة الغازية».

ومن أمثلة ذلك :

$$H - H_{(g)} \longrightarrow 2\,H_{(g)} \,, \quad \Delta H = +435 \text{ KJ / mol} . \qquad ..... (22)$$

$$Cl - Cl_{(g)} \longrightarrow 2\,Cl_{(g)} \,, \quad \Delta H = +243 \text{ KJ / mol} . \qquad .... (23)$$

$$H - Cl_{(g)} \longrightarrow H_{(g)} + Cl_{(g)} \,, \quad \Delta H = +431 \text{ KJ / mol} . \qquad .... (24)$$

وجميع القيم السابقة هى قيم موجبة ؛ لأنها تمثل الطاقة التى يمتصها الجزئ لكسر الرابطة به . وكما هو واضح من القيم السابقة ، فإن الرابطة فى جزئ الهيدروجين هى أقوى الروابط ؛ لأنها تحتاج إلى قدر

أكبر من الطاقة لكسرها . وإذا كنا نحتاج إلى طاقة لكسر الرابطة ، فإنه من المؤكد انطلاق كمية مساوية من الطاقة عند تكوين رابطة بين الذرات (الغازية) .

وإذا كانت الروابط فى النواتج أقوى منها فى المتفاعلات ، فإن النواتج ستكون أكثر ثباتاً ، وأقل طاقة من المتفاعلات . وبالتالى تكون (ΔH) سالبة ، ويكون التفاعل طارداً للحرارة ، والعكس صحيح .

٤ – حرارة الهدرجة (Heat of hydrogenation) :

تعرف حرارة الهدرجة بأنها التغير فى الإنثالبى المصاحب ؛ لتحول «مول» واحداً من مركب عضوى غير مشبع إلى مركب مشبع بإضافة الهيدروجين .

مثال ذلك ، عند هدرجة البنزين (السائل) بواسطة استخدام غاز الهيدروجين ، فإنه يتحول إلى الهكسان الحلقى (المشبع) ويصاحب ذلك انطلاق كمية من الحرارة قدرها (205 KJ) . وتعرف كمية الحرارة المنطلقة فى هذه الحالة بحرارة هدرجة البنزين ، طبقاً للمعادلة :

$$C_6H_{6\,(l)} + 3\,H_{2\,(g)} \longrightarrow C_6H_{12\,(l)} \quad و \quad \Delta H = -\,205\ KJ . \qquad ..... (25)$$

٥ – حرارة الانصهار : Heat of Fussion (ΔH_{fus})

هى التغير فى الإنثالبى الحادث ، عند تحول مول واحد من مادة صلبة إلى الحالة السائلة .

مثال ذلك:حرارة انصهار مول واحد من الماء (الصلب) تعادل (6.0 KJ).

$$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \quad و \quad \Delta H_{273} = 6.0\ KJ \qquad .... (26)$$

٦ – حرارة التبخير : Heat of Vaporization (ΔH_{vap})

هى التغير الحرارى المصاحب لتحول مول واحد من مادة سائلة إلى الحالة البخارية ، عند درجة الحرارة والضغط المعنية . فعلى سبيل المثال ، تكون حرارة التبخير لكل مول من الماء عند (298°K) وضغط واحد جوى هى (44.0 KJ) :

$$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(g)} \quad و \quad \Delta H_{298^\circ K} = 44.0\ KJ . \qquad ... (27)$$

٧ – حرارة التسامى : Heat of Sublimation (ΔH_{sub})

هى التغير الحرارى المصاحب لتحول مول واحد من مادة صلبة إلى الحالة البخارية (الغازية) مباشرة ، وهى تساوى مجموع حرارة الانصهار وحرارة التبخير المقاسة عند درجة الحرارة نفسها .

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap} \qquad ..... (28)$$

العوامل التى تؤثر على حرارة التفاعل

يعتمد التغير الحرارى المصاحب للتفاعل على نوع التفاعل ، والظروف التى يتم عندها ذلك التفاعل . وسوف نتناول بالتفصيل أهم العوامل التى تؤثر على حرارة التفاعل ، وهى :

أ - الظروف التى يحدث عندها التفاعل (حجم ثابت أم ضغط ثابت)

ويقصد هنا بالظروف ما إذا كان التفاعل يحدث عند حجم ثابت أو ضغط ثابت ، وهذا العامل له أهمية كبيرة فى حالة التفاعلات التى تشتمل على غازات .

ففى التجارب العملية التى تجرى تحت ضغط ثابت ، إما أن يبقى النظام مفتوحاً للجو (معرضاً للضغط الجوى وهو ضغط ثابت) ، أو يحدث التفاعل فى إناء يبقى عليه الضغط الخارجى ثابتاً . وفى حالة مثل هذه التفاعلات ، وبالإضافة إلى التغير فى الطاقة الداخلية لمحتويات النظام ، فإنه يحدث أيضاً شغل نتيجة تمدد النظام أو انكماشه . وبالتالى ، فإن التغير الحرارى لتفاعل يتم عند ضغط ثابت يعزى للفرق فى المحتوى الحرارى (ΔH) بين نواتج التفاعل والمواد المتفاعلة . بينما يعزى التغير الحرارى لتفاعل ، يتم عند حجم ثابت إلى الفرق بين مجموع الطاقات الداخلية لنواتج التفاعل ، ومجموع الطاقات الداخلية للمواد المتفاعلة .

ومما سبق ، فإن الحرارة عند حجم ثابت $(\Delta E = q_v)$ ، والحرارة عند ضغط ثابت $(\Delta H = q_p)$ ، تربطهما العلاقة :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \qquad ......(29)$$

$$\Delta H - \Delta E = P\Delta V \qquad ......(30)$$

وبالنسبة للتفاعلات التى تشتمل على مواد صلبة أو سائلة فقط ، فإن التغير فى الحجم الذى يصاحب تلك التفاعلات يكون عادة بسيطاً جداً لدرجة أنه يمكن إهماله ؛ أى إن $\Delta V = 0$ (ما لم يكن الضغط كبيراً جداً) ، وحينئذ فإن :

$$\Delta H = \Delta E \qquad ....(31)$$

أما بالنسبة للتفاعلات التى تشتمل على غازات ، فإنه فى هذه الحالة يكون التغير فى الحجم كبيراً ولا يمكن إهماله . ويمكن حينئذ حساب المقدار $(\Delta H - \Delta E)$ بفرض أن الغاز مثالى ، حيث يمكن استخدام العلاقة :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n\, RT \qquad ......(32)$$

حيث إن "Δn" تمثل التغير فى أعداد جزيئات المواد الناتجة والمواد المتفاعلة والموجودة فى الحالة الغازية فقط .

فإذا كانت :

$\Delta H > \Delta E$: فإن ، $\Delta n = +ve$: أى إن ؛ $n_2 > n_1$

$\Delta H < \Delta E$: فإن ، $\Delta n = -ve$: أى إن ؛ $n_2 < n_1$

$\Delta H = \Delta E$: فإن ، $\Delta n = 0$: أى إن ؛ $n_2 = n_1$

مــــثال (7) :

احسب حرارة احتراق حمض البنزويك عند حجم ثابت وعند 25°C ، إذا كانت حرارة احتراقه عند ضغط ثابت هى (771.4 cal -) ، علماً بأن :

$$R = 1.987\ L.\ atm\ /\ ^\circ K\ mol\ .$$

الحــــــل :

يحترق حمض البنزويك طبقاً للمعادلة التالية :

$$C_6H_5\ COOH_{(s)} + 7.5\ O_{2(g)} \longrightarrow 7\ CO_{2(g)} + 3\ H_2O_{(l)}$$

$$\Delta E = ?\ ,\ \Delta H = -\ 771.4\ cal\ \ ,\ T = 25 + 273 = 298^\circ K\ \ ,$$

$$R = 1.987$$

$$\Delta n_g = 7 - 7.5 = -\ 0.5$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_g\ RT$$

$$\Delta E = \Delta H - \Delta n_g\ RT$$

$$\Delta E = -\ 771.4 - (-0.5)\ (1.987)\ (298)$$

$$\Delta E = -\ 771.4 + 295.02$$

$$\Delta E = -\ 476.38\ cal\ .$$

ويلاحظ أن الحرارة المنطلقة عند ضغط ثابت أكبر من تلك المنطلقة عند حجم ثابت ؛ لأنه عند ضغط ثابت ينقص الحجم ؛ أى إنه يحدث شغل على النظام ، وهذا الشغل قدره (295.02 cal) ، وهو يمثل قيمة الفرق فى كميتى الحرارة عند ضغط ثابت وحجم ثابت .

ب - كمية المواد المتفاعلة

تتناسب حرارة التفاعل (الممتصة أو المنبعثة) تناسباً طردياً مع كميات المواد المتفاعلة ؛ فكلما زادت أو تضاعفت كميات المواد المتفاعلة ، زادت أو تضاعفت كميات الحرارة الممتصة أو المنطلقة من التفاعل .

ويمكن توضيح ذلك كما يلى :

عند احتراق (2 mol) من الهيدروجين ، فإنه تنطلق كمية حرارة ، قدرها (68.32 cal) ، طبقاً للمعادلة التالية :

$$2\ H_{2\ (g)} + O_{2\ (g)} \longrightarrow 2\ H_2O_{\ (l)} \qquad \text{و} \qquad \Delta H = -\ 68.32\ cal \qquad .....\ (33)$$

أما عند احتراق (4 mol) من الهيدروجين (ضعف الكمية السابقة) ، فإنه تنطلق كمية حرارة ، قدرها : 136.64 cal

$$4\ H_{2\ (g)} + O_{2\ (g)} \longrightarrow 4\ H_2O_{\ (l)} \qquad \text{و} \qquad \Delta H = -\ 136.64\ cal \qquad ...\ (34)$$

أى إن كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق (4 mol) من الهيدروجين تكون ضعف كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق (2 mol) من الهيدروجين . وهذا يؤكد أن حرارة التفاعل تتوقف على كميات المواد المتفاعلة .

جـ - الحالة الفيزيائية لكل من المواد المتفاعلة والناتجة

لقد وجد أن الحالة الفيزيائية للمادة سواء كانت متفاعلة أو ناتجة لها تأثير كبير على التغير الحرارى الحادث والمصاحب للتفاعل .

ويمكن توضيح ذلك بالمثال التالى :

عند تفاعل غاز الأكسجين وغاز الهيدروجين لتكوين الماء فى الحالة السائلة، تتصاعد كمية من الحرارة أكبر من تلك المنطلقة عند تكوين الماء فى الحالة الغازية، كما يتضح من المعادلات التالية :

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)} + 58.0 \text{ K cal} \quad \dots (35)$$

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} + 68.0 \text{ K cal} . \quad \dots (36)$$

حيث استهلك الفرق بينهما فى تحويل الماء المتكون من حالته السائلة إلى الحالة الغازية .

وكذلك ، تختلف حرارة احتراق الكبريت المعينى عن حرارة احتراق الكبريت المنشورى ، والفرق بينهما عبارة عن حرارة تحويل الكبريت المعينى إلى المنشورى، أو العكس .

د - الحرارة النوعية للمواد أو السعة الحرارية

لا يقتصر امتصاص الحرارة على التغيرات الفيزيائية والكيميائية فقط ، بل فى رفع درجات الحرارة أيضاً .

وكما ذكرنا سابقاً .. فإن الحرارة النوعية لمادة تعرف بأنها : «كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة» . وحيث إن الحسابات الكيميائية تجرى غالباً على أساس الأوزان الجزيئية الجرامية ، فمن الملائم استعمال السعة الحرارية الجزيئية ، وهى عبارة عن الحرارة النوعية ، مضروبة فى الوزن الجزيئى للمادة . وتعرف السعة الحرارية الجزيئية بأنها : «كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جزئ جرامى واحد من المادة درجة مئوية واحدة عند درجة الحرارة المعطاة» . ووحدة السعة الحرارية هى (سعر/ جزئ جرامى . درجة) .

ويمكن التعبير رياضياً عن السعة الحرارية ، كما يلى :

$$C = \frac{q}{dT} \quad \dots (37)$$

ويمكن تعيين السعة الحرارية الجزيئية عند حجم ثابت أو عند ضغط ثابت . فإذا سخنت مادة ما تحت ظروف يظل عندها حجمها ثابتاً ، فإن السعة الحرارية الجزيئية عند حجم ثابت "C_v" يمكن التعبير عنها رياضياً كما يلى :

$$C_v = \frac{q_v}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v = \frac{\Delta E}{dT} \quad ...... (38)$$

أما السعة الحرارية عند ضغط ثابت "C_p" ، فهى تساوى :

$$C_p = \frac{q_p}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{dT} \quad ...... (39)$$

ولا تحوى السعة الحرارية عند الحجم الثابت "C_v" إلا الحرارة المتصة فى زيادة الطاقة الداخلية . أما السعة الحرارية عند الضغط الثابت "C_v" فهى أكبر من "C_v" ؛ لأنها تحوى زيادة إلى هذه الحرارة مقدار الشغل المبذول فى التمدد، وبالتالى فإن السعة الحرارية عند ضغط ثابت "C_p" أكبر من السعة الحرارية عند حجم ثابت "C_v" ، بمقدار كمية الشغل المبذول فى التمدد عندما ترتفع درجة الحرارة بمقدار درجة مئوية واحدة . وبعبارة أخرى ، فإنه عند ضغط ثابت ، يلزم لرفع درجة حرارة كتلة معينة من المادة ، كمية من الحرارة أكبر من تلك التى تلزم عند حجم ثابت .

وبالنسبة لمول واحد من غاز ، نجد أن :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad ..... (40)$$

وبالقسمة على ΔT ، فإن المعادلة السابقة تصبح :

$$\frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta E}{\Delta T} + \frac{P\Delta V}{\Delta T} \quad ...... (41)$$

وحيث إن $\frac{\Delta H}{\Delta T} = C_p$ ، وإن : $\frac{\Delta E}{\Delta T} = C_v$

فإن المعادلة السابقة تؤول إلى :

$$C_p = C_v + \frac{P\Delta V}{\Delta T} \quad .... (42)$$

ومن قوانين الغازات المثالية ، فإنه للمول الواحد :

$$P\Delta V = R\Delta T \quad .... (43)$$

$$\frac{P\Delta V}{\Delta T} = R \quad .... (44)$$

$$C_p = C_v + R \quad .... (45)$$

أو

$$C_p - C_v = R \quad .... (46)$$

أى إن السعة الحرارية لمول واحد من غاز مثالى عند ضغط ثابت تكون أكبر من قيمة السعة الحرارية له، عند حجم ثابت بمقدار (R) ؛ أى بمقدار (1.987 cal).

وعلاوة على ذلك .. فإن الشغل "W" الذى يبذله مول واحد من غاز ، عندما يتمدد من حجم "V_1" إلى حجم "V_2" عند ضغط ثابت ، وعندما ترتفع الحرارة من T_1 إلى T_2 ، فإن الشغل "W" يتحدد من العلاقة :

$$W = P\Delta V = p\left(V_2 - V_1\right) \quad \text{.... (47)}$$

أو

$$W = R\Delta T = R\left(T_2 - T_1\right) \quad \text{.... (48)}$$

وعند رفع درجة الحرارة بمقدار درجة مئوية واحدة ، فإن $T_2 - T_1 = 1$ وبذلك، فإن :

$$W = R = 1.987 \text{ Cal.}$$

ويرمز للنسبة C_p / C_v بالرمز "γ" ؛ أى إن :

$$\gamma = C_p / C_v \quad \text{..... (49)}$$

وحيث إن "C_v" للغازات أحادية الذرية تساوى 2.98 .

وحيث إن

$$C_p = C_v + R \quad \text{.... (50)}$$

$$C_p = 2.980 + 1.987$$

$$C_p = 4.967$$

وبالتالى ، فإن :

$$\gamma = C_p / C_v = 4.967 / 2.98 \quad \text{..... (51)}$$

$$\gamma = 1.67 \quad \text{..... (52)}$$

ولقد وجد عملياً أنه بالنسبة للغازات أحادية الذرية (الغازات الخاملة) ، أن :

$$\gamma = 1.67$$

هـ - تأثير درجة الحرارة على حرارة التفاعل (معادلة كيرشوف) :

Kirchoff's equation .

يمكن إجراء تفاعل ، تتحول فيه المواد المتفاعلة عند درجة حرارة T_2 فى الحالة : $A \longrightarrow B$ ، بإحدى طريقين :

الطريق الأول : (Path I)

تسخن المواد المتفاعلة من درجة حرارة T_1 إلى T_2 ، ثم تخلط المواد المتفاعلة عند درجة الحرارة ؛ لتتفاعل وتعطى نواتج التفاعل عند هذه الدرجة T_2 .

وحينئذ .. فإن قيمة التغير فى المحتوى الحرارى "ΔH" – فى اتجاه الطريق الأول – تساوى كمية الحرارة التى اكتسبتها المواد المتفاعلة ، بالإضافة إلى التغير فى المحتوى الحرارى "H_2" ؛ نتيجة تفاعل تلك المواد مع بعضها .

وبالتالى فإن :

$$\Delta H\ (Path\ I) = C_{p\ (reactants)} \left(T_2 - T_1\right) + \Delta H_2 \qquad .... (53)$$

الطريق الثانى : Path II

يسمح للمواد المتفاعلة بأن تتفاعل ، وهى عند درجة الحرارة T_1 ، فيحدث تغير حرارى قدره "ΔH_1" ، ثم بعد ذلك تسخن المواد الناتجة من التفاعل من درجة الحرارة T_1 إلى T_2 ، فتكتسب المواد الناتجة كمية من الحرارة قدرها $C_{p\ (Products)} \left(T_2 - T_1\right)$.

وبالتالى ، يكون التغير الكلى فى المحتوى الحرارى (الإنثالبى) بهذا الطريق هو:

$$\Delta H\ (Path\ II) = \Delta H_1 + C_{p\ (Product)} \left(T_2 - T_1\right) \qquad .... (54)$$

وطبقاً لقانون بقاء الطاقة ، وكذلك قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت ، فلابد أن تكون قيمتا "ΔH" للطريقين متساويتين ، أى إن :

$$\Delta H\ (Path\ I) = \Delta H\ (Path\ II) \qquad .... (55)$$

$$C_{p\ (react)} \left(T_2 - T_1\right) + \Delta H_2 = \Delta H_1 + C_{p\ (Prod)} \left(T_2 - T_1\right) \qquad ....(56)$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \left[C_{p(Prod)} - C_{p(react)}\right] \left(T_2 - T_1\right) \qquad .... (57)$$

وتعرف هذه المعادلة بمعادلة «كيرشوف» .

حيث إن : ΔH_1 و ΔH_2 هما حرارة التفاعل أو التغير فى المحتوى الحرارى عند درجتى الحرارة T_1 و T_2 ، على الترتيب .

$C_{p(Prod)}$: هى السعة الحرارية للمواد الناتجة .

$C_{p(react)}$: هى السعة الحرارية للمواد المتفاعلة .

ويمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة التالية :

$$\frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{T_2 - T_1} = \Delta C_p \qquad .... (58)$$

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p\ dT \qquad ... (59)$$

أو

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p \qquad ..... (60)$$

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \, dT \qquad ... (61)$$

وعند حجم ثابت ، نجد أن :

$$\left(\frac{\partial(\Delta E)}{\partial T}\right)_v = \Delta C_v \qquad ..... (62)$$

$$\int_{\Delta E_1}^{\Delta E_2} (\Delta E) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v \, dT \qquad ... (62)$$

مـــثال (8) :

احسب حرارة تكوين $H_2O_{(l)}$ عند $(90°C)$: $H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$،

علماً بأن حرارة التكوين عند $25°C$ هى $(\Delta H_{25°C} = -68.37 \text{ cal})$ ، وقيم السعة الحرارية المحسوبة بالسعر / مول . درجة حرارة هى :

$$C_p(H_2O) = 18 \ , \ C_p(O_2) = 7.05 \ , \ C_p(H_2) = 6.90$$

الحـــل:

بالتعويض فى معادلة كيرشوف :

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \left[C_{p(Prod)} - C_{p(react)}\right](T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{90°C} = -68.37 + \left[18 - \left(6.9 + \frac{1}{2} \times 7.05\right)\right](90 - 25)$$

$$\Delta H_{90°C} = -67.877 \text{ cal}$$

مـــثال (9) :

احسب حرارة تكوين الإيثان عند $(200°C)$ من المعلومات التالية :

$$2\,C_{(s)} + 3\,H_{2(g)} \longrightarrow C_2H_6 \ , \ \Delta H_{25°C} = -20.24 \text{ K cal} \ ,$$
$$C_{p(C)} = 2.7 \ , \ C_p(H_2) = 6.9 \ , \ C_p(C_2H_6) = 15.4$$

الحـــل:

بالتعويض فى معادلة كيرشوف :

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \left[C_{p(Prod)} - C_{p(reaCt)}\right](T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{200^\circ C} = -20.24 + \left[15.4 - \left(2 \times 2.7 + 3 \times 6.9\right)\right] (200 - 25)$$

$$\Delta H_{200^\circ C} = - 22.112 \text{ cal}$$

قوانين الكيمياء الحرارية :

قانون لافوازييه – لابلاس La Voisier - La Place

ينص القانون على أن «كمية الحرارة اللازمة لتفكك مركب معين إلى عناصره الأولية المكونة له تساوى عددياً كمية الحرارة المنطلقة ، أثناء تكوين ذلك المركب من عناصره الأولية .

مثال ذلك : كمية الحرارة المنطلقة عند تكون غاز ثانى أكسيد الكربون من عناصره الأولية تساوى عددياً كمية الحرارة اللازمة ؛ ليتفكك غاز ثانى أكسيد الكربون إلى عناصره الأولية مرة أخرى ، كما يتضح ذلك مما يأتى :

$$CO_{2(g)} \longrightarrow C_{(s)} + O_{2(g)} \; , \Delta H = + 94.0 \text{ K cal} \quad \text{.............. (64)}$$

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \; , \Delta H = - 94.0 \text{ K cal} \quad \text{.............. (65)}$$

قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت

(Hess's Law of Constant Heat Sum)

ينص القانون على أن «عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة ، فإن التغير فى الإنثالبى (ΔH) لأى تفاعل كيميائى مقدار ثابت ، سواء تم هذا التفاعل فى خطوة واحدة أو مجموعة خطوات ، بشرط أن تكون المواد المتفاعلة والناتجة هى نفسها فى كل حالة» .

أو بصيغة أخرى «التغير فى الإنثالبى لأى تفاعل مقدار ثابت مهما كانت الخطوات أو المراحل التى تم من خلالها التغير ، بشرط أن تكون المواد المتفاعلة والناتجة هى نفسها فى كل حالة» .

ولنأخذ – مثلا – تكوين المركب "ABCD" من عناصره ، فيمكن أن يتم فى خطوة واحدة ، ويصاحبه تغير حرارى قدره "ΔH" ، كالتالى :

$$A + B + C + D \longrightarrow ABCD \; , \quad \Delta H \quad \text{.... (66)}$$

ويمكن أن يتم تكوين المركب "ABCD" من عناصره على مراحل وخطوات ، كالتالى :

$$A + B \longrightarrow AB \; , \quad \Delta H_1 \quad \text{.... (67)}$$

$$AB + C \longrightarrow ABC \; , \quad \Delta H_2 \quad \text{.... (68)}$$

$$ABC + D \longrightarrow ABCD \; , \quad \Delta H_3 \quad \text{.... (69)}$$

$$A + B + C + D \longrightarrow ABCD \; , \quad \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad \text{.... (70)}$$

وطبقاً لقانون هيس للحاصل الحرارى الثابت ، فإن :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad \text{.... (71)}$$

حيث إن المواد المتفاعلة والناتجة هي نفسها في كل من الطريقتين ؛ أي إن التغير الحراري للتفاعل ، سواء تم في خطوة واحدة أو عدة خطوات يظل ثابتاً ، طالما أن الحالة الابتدائية والنهائية واحدة في كلتا الحالتين .

ولتوضيح ذلك المفهوم ، سوف نعطي مثالاً آخر :

يمكن تحضير محلول كلوريد الأمونيوم ، $NH_4Cl_{(aq)}$ ، من غاز النوشادر $NH_{3(g)}$ وغاز كلوريد الهيدروجين $HCl_{(g)}$ ، بإحدى الطريقتين التاليتين :

الطريقة الأولى : (تتم في خطوتين) :

$$NH_{3(g)} + HCl_{(g)} \longrightarrow NH_4Cl_{(s)} \quad , \quad \Delta H_1 \qquad \text{... (72)}$$

$$NH_4Cl_{(s)} + aq \longrightarrow NH_4Cl_{(aq)} \quad , \quad \Delta H_2 \qquad \text{.... (73)}$$

وبجمع المعادلتين :

$$NH_{3_{(g)}} + HCl_{(g)} + aq \longrightarrow NH_4Cl_{(aq)} \quad , \quad (\Delta H_1 + \Delta H_2) \qquad \text{...... (74)}$$

أي إن التغير الحراري في هذه الطريقة هو $(\Delta H_1 + \Delta H_2)$.

الطريقة الثانية : (تتم في ثلاث خطوات) :

$$NH_{3(g)} + aq \longrightarrow NH_{3(aq)} \quad , \quad \Delta H_3 \qquad \text{.... (75)}$$

$$HCl_{(g)} + aq \longrightarrow HCl_{(aq)} \quad , \quad \Delta H_4 \qquad \text{.... (76)}$$

$$NH_{3(aq)} + HCl_{(aq)} \longrightarrow NH_4Cl_{(aq)} \quad , \quad \Delta H_5 \qquad \text{.... (77)}$$

وبجمع المعادلات

$$NH_{3(g)} + HCcl_{(aq)} + aq \longrightarrow NH_4Cl_{(aq)} \quad , \quad (\Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5) \qquad \text{... (78)}$$

أي إن التغير الحراري في هذه الطريقة هو $(\Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5)$.

وحيث إن المواد المتفاعلة والناتجة هي نفسها في الطريقتين ، وطبقاً لقانون هيس للحاصل الحراري الثابت ، فإن :

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 \qquad \text{.... (79)}$$

مثال آخر :

كذلك ، فإن غاز ثاني أكسيد الكربون يتكون من عناصره بإحدى الطريقتين التاليتين:

الطريقة الأولى : (تتم في خطوة واحدة) :

$$C_{(graphite)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad , \quad \Delta H = -393.5\ KJ \qquad \text{............... (80)}$$

الطريقة الثانية : (تتم فى خطوتين) :

$$C_{(graphite)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)} \quad , \Delta H_1 = -110.5 \text{ KJ} \quad .... (81)$$

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad , \Delta H_2 = -283.0 \text{ KJ} \quad .... (82)$$

وبجمع الخطوتين :

$$C_{(graphite)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad ,$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -393.5 \text{ KJ} \quad .... (83)$$

وكما هو واضح ، فإن التغير الحرارى فى الطريقتين ثابت ، مع الأخذ فى الاعتبار أن المواد المتفاعلة والناتجة هى نفسها فى كل حالة .

مثلة محلولة على تطبيق قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت

مـــثال (10) :

احسب حرارة تكوين غاز الميثان (CH_4) من معرفة حرارة احتراقه ، وكذلك حرارة احتراق عناصره:

$$(1)\ C_{(graphite)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad , \Delta H_{288^\circ K} = -94.0 \text{ cal}$$

$$(2)\ 2\,H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2\,H_2O_{(l)} \quad , \Delta H_{288^\circ K} = -136.0 \text{ cal}$$

$$(3)\ CH_{4(g)} + 2\,O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)} \quad , \Delta H_{288^\circ K} = -212.6 \text{ cal}$$

الحـــــل :

حرارة تكوين غاز الميثان هى الحرارة الناتجة عندما يتكون جزئ جرامى واحد من غاز الميثان من عناصره ، طبقاً للمعادلة التالية :

$$C_{(graphite)} + 2\,H_{2(g)} \longrightarrow CH_{4(g)} \quad , \Delta H_{288^\circ K} = ?$$

ويمكن الحصول على المعادلة السابقة من المعادلات المعطاة ، ويكون التغير الحرارى المحسوب من هذه المعادلات مساوياً للتغير الحرارى المصاحب لتكوين غاز الميثان طبقاً لمعادلة تكوينه ، حيث إن المواد المتفاعلة والناتجة هى نفسها فى كل حالة ؛ أى إنه بجمع المعادلتين (1 , 2) ، ثم طرح المعادلة (3) من حاصل الجمع ، نحصل على:

$$C_{(graphite)} + 2\,H_{2(g)} \longrightarrow CH_{4(g)} \quad ,$$

$$\Delta H_{288^\circ K} = -94.0 - 136.0 + 212.6$$

$$\Delta H_{288^\circ K} = -230.0 + 212.6$$

$$\Delta H_{288^\circ K} = -17.4 \text{ cal} .$$

أى إن حرارة تكوين غاز الميثان هى (17.4 cal -) .

مـــثال (11) :

احسب التغير فى الإنثالبى (ΔH) للتفاعل التالى :

$$2\,C_{(s)} + 2\,H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow CH_3COOH_{(l)}\ ,\quad \Delta H_{288^\circ K} = -\,X\ cal.$$

من معرفة حرارة احتراق المواد المشتركة فى التفاعل ، وهى :

$$(1)\ C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}\ ,\quad \Delta H_{288^\circ K} = -\,94.05\ cal$$

$$(2)\ H_{2(g)} + \frac{1}{2}\,O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)}\ ,\quad \Delta H_{288^\circ K} = -\,68.32\ cal$$

$$(3)\ CH_3COOH_{(l)} + 2\,O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)}\ ,\quad \Delta H_{288^\circ K} = -\,208.34\ cal$$

الحـــل :

يمكن حساب قيمة التغير الحرارى "X" المصاحب لتكوين حمض الخليك المذكور؛ بتكوين معادلة شبيهة بمعادلة تكوين الحمض من المعادلات المعطاة .

ويتم ذلك على النحو التالى :

بضرب كل من المعادلتين (1 , 2) فى 2 ، وجمعهما ، ثم بطرح المعادلة (3) من حاصل الجمع السابق نحصل على المعادلة التالية :

$$2\,C_{(s)} + 2\,H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow CH_3COOH_{(l)}\ ,\quad \Delta H_{288^\circ K} = -\,116.4\ cal.$$

حيث إن هذه المعادلة مماثلة تماماً لمعادلة تكوين الحمض ، وحيث إن المواد المتفاعلة والناتجة هى نفسها فى كل حالة ، فيمكن تطبيق قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت ، وبالتالى تكون قيمة التغير الحرارى المحسوبة من المعادلات السابقة وهى (116.4 cal-) تكافئ قيمة "X" المجهولة فى المعادلة المعطاة.

أى إن : $X = -\,116.4\ cal$.

أسئلة ومسائل عامة

1 – عرِّف كلاً مما يأتى :

* التفاعلات الطاردة للحرارة .
* التفاعلات الماصة للحرارة .

2 – ما السعة الحرارية لمادة ؟

3 – ما المقصود بالحرارة النوعية لمادة ، والحرارة النوعية للماء؟

4 – ما المسعر الحرارى؟

5 – اشرح تجربة توضح بها كيفية قياس الحرارة المنطلقة باستخدام المسعر الحرارى.

6 – ما المقصود بالظروف القياسية ؟

7 – ما حرارة التفاعل ؟

8 – عرِّف :

* حرارة التكوين .
* حرارة الاحتراق .
* حرارة التعادل .
* حرارة الذوبان .

9 – اشرح العمليتين اللتين تصاحبان عملية الإذابة .

10 – ما طاقة الرابطة (حرارة تكوين أو كسر الرابطة) ؟

11 – اذكر العوامل التى تؤثر على حرارة التفاعل الكيميائى .

12 – عرِّف السعة الحرارية عند حجم ثابت (C_v) والسعة الحرارية عند ضغط ثابت (C_p) .

13 – استنتج العلاقة بين "C_v" ، "C_p" لغاز مثالى .

14 – ناقش تأثير درجة الحرارة على حرارة التفاعل .

15 – احسب حرارة احتراق حمض البنزويك عند حجم ثابت وعند 25°C ، إذا كانت حرارة احتراقه عند ضغط ثابت هى (771.4 cal -) ، علماً بأن :

$$R = 1.987 \ \ L. atm / °K mol$$

16 – أجرى تفاعل كيميائى فى مسعر حرارى ، يحتوى على (1.2 Kgm) من الماء فارتفعت درجة الحرارة من 20°C إلى 25°C . علماً بأن السعة الحرارية للمسعر هى 2.21 KJ / °C ، والحرارة النوعية للماء هى (4.18 J / gm°c).

احسب كمية الحرارة المنطلقة من هذا التفاعل .

17 – احسب حرارة تكوين الكحول الإيثيلى من الإيثيلين والماء عند 25°C ، من معرفة حرارة تكوين كل من المواد المتفاعلة والناتجة طبقاً للمعادلة التالية :

$$C_2H_{4(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow C_2H_5OH_{(l)} \ , \ \Delta H^\circ_f = ?$$

ΔH°_f 12.5 K cal - 68.6 K cal 66.4 K cal

18 – احسب إنثالبى التفاعل التالى (ΔH°) من معرفة حرارة تكوين المواد المشتركة فى التفاعل :

$$Fe_2O_{3(s)} + 3\,CO_{(g)} \longrightarrow 2\,Fe_{(s)} + 3\,CO_{2(g)}$$

ΔH°_f - 196.5 K cal - 28.4 K cal 0 - 94.1K cal

الفصل الخامس

المحاليـــــــل

- ◆ أنواع المحاليل.
- ◆ تكوين المحلول – طبيعة المحلول .
- ◆ عملية الإذابة – إنثالبى الإذابة
- ◆ تأثير درجة الحرارة والضغط على الإذابة.
- ◆ طرق التعبير عن تركيز المحلول :
  - * النسبة المئوية بالوزن .
  - * النسبة المئوية بالحجم.
  - * العيارية.
  - * المولارية.
  - * المولالية.
  - * الكسر الجزيئى.
- ◆ محاليل الغازات فى السوائل.
- ◆ العوامل التى تؤثر على إذابة الغازات فى السوائل.
- ◆ محاليل السوائل فى السوائل :

أولاً : السوائل تامة الامتزاج :

- * المحاليل المثالية – قانون راءولت
- * مخطط (الضغط البخارى – التركيب)

للمحاليل المثالية.

* المحاليل غير المثالية:

محاليل ذات حيود موجب

محاليل ذات حيود سالب

ثانياً : السوائل محدودة الامتزاج.

- تأثير درجة الحرارة :

* محاليل ذات نهاية عظمى.

* محاليل ذات نهاية صغرى.

* محاليل ذات نهايتين عظمى وصغرى .

- تأثير الشوائب على درجة الحرارة الحرجة للمحلول.

ثالثاً : السوائل عديمة الامتزاج.

- محاليل المواد الصلبة فى السوائل .

- العوامل التى تؤثر على إذابة المواد الصلبة فى السوائل .

مقدمة :

تعتبر المحاليل مفيدة في الكيمياء إلى أبعد حد ؛ إذ إن المحاليل السائلة بصفة خاصة تكون هي الوسط المألوف – غالباً – بالنسبة للتفاعل الكيميائي . وهي تسمح بمزج متداخل بين المواد القابلة للتفاعل المكتة بحيث يمكن أن تحدث الترتيبات الذرية المسئولة عن حدوث التغير الكيميائي . وفي الحقيقة ، فإن الموائع البيولوجية ما هي إلا محاليل مائية ، تحدث فيها تغيرات كيميائية – متحكم فيها – تؤدي إلى ضبط عمليات الحياة . فالبلازما – مثلاً – وهي نصف سائل الدم ، عبارة عن ماء في ٩٠٪ من تركيبها ، وهي تحتوي على بروتينات ومركبات عضوية أخرى ، وحوالي ١٪ أملاح ذائبة.

والمحاليل عبارة عن مخاليط متجانسة ، تصنف غالباً طبقاً لحالتها الفيزيائية ؛ فهناك المحاليل الغازية ، والمحاليل الصلبة ، والمحاليل السائلة . ويعتبر الهواء الجوى (مخلوط متجانس من غازات لا تتفاعل كيميائيا مع بعضها) مثالاً شائعاً للمحلول الغازي . كما أن مياه البحر (بما تحويه من أملاح ذائبة) تعتبر مثالاً للمحلول السائل . كذلك فإن العملات المعدنية الفضية (وهي عبارة عن سبيكة نحاس ذائب في فضة بصورة متجانسة) تعتبر مثالاً للمحلول الصلب .

أنواع المحـــاليل

يعرف المحلول بأنه مخلوط متجانس مكون من مركبتين أو أكثر لا يحدث بينهما تفاعل كيميائي، والمركبة الموجودة بوفرة في المحلول تسمى «مذيب» (solvent) ، والمركبة الموجودة بقلة في المحلول تسمى «مذاب» (solute) .

توجد المحاليل في أي من حالات المادة الثلاث : غازية ، سائلة ، أو صلبة (جامدة) ؛ ولذلك فإنه يمكن القول بأنه يوجد تسعة أنواع من المحاليل ، يمكن ذكر مثال لكلٍ منهما على النحو التالي :

1 – محلول غاز في غاز (مثل : الهواء الجوى – محلول غازى)
2 – محلول سائل في غاز (مثل : بخار الماء – محلول غازى)
3 – محلول صلب في غاز (مثل : الدخان – محلول غازى)
4 – محلول غاز في سائل (مثل : المياه الغازية – محلول سائل)
5 – محلول سائل في سائل (مثل : محلول الكحول – ماء – محلول سائل)
6 – محلول صلب في سائل (مثل : محلول السكر – ماء – محلول سائل)
7 – محلول غاز في صلب (مثل : صخور البخور – محلول صلب)
8 – محلول سائل في صلب (مثل : الهلاميات – محلول صلب)
9 – محلول صلب في صلب (مثل : السبائك – محلول صلب)

في محاليل (غاز – غاز) و (سائل – غاز) و (صلب – غاز) ، نشير إلى الغاز على أنه المذيب والمكون الآخر (الغاز ، السائل أو الصلب) على أنه المذاب ، وهكذا في بقية أنواع المحاليل المذكورة سابقاً .

وقد يكون من الصعب في حالة محاليل السوائل في السوائل التمييز بين المذيب والمذاب ، ولكن يطلق عادة على المادة الأكثر نسبة «المذيب» والأقل نسبة «المذاب» . ولكن يمكن تبادل التعريفين فيما بينهما ، حينما يكون ذلك ملائماً ؛ فمثلاً في محاليل حمض الكبرتيك في الماء ، فإنه – أحياناً – يشار إلى حمض الكبريتيك بأنه المذاب ، ويشار إلى الماء بأنه المذيب ، حتى ولو كانت جزيئات الماء موجودة بكمية أقل .

— تكوين المحلول

يتكون المحلول من مادتين – مثلاً – عندما تنتشر إحداهما بانتظام خلال الأخرى ؛ فنجد أن الغازات تمتزج مع بعضها بأي نسب [1] ، وينتج عن ذلك الامتزاج تكون محلول متجانس تماماً ، ويرجع ذلك إلى أن جزيئات الغاز متباعدة وحركتها سريعة وقابلية انتشارها كبيرة . وتنطبق جميع قوانين الغازات على محاليل الغازات ، حيث تتبع سرعة انتشار الغازات قانون جراهام ، كما أن الضغط الكلي للمحلول الغازي يتبع قانون دالتون للضغوط الجزيئية .

وتتكون المحاليل السائلة بإذابة غاز في سائل أو صلب في سائل ، أو سائل في سائل آخر . وبعض المواد ، مثل : السكر أو الملح تذوب بسهولة في الماء وبعضها لا يذوب إلا بنسبة قليلة كالأثير وغاز ثاني أكسيد الكربون ، وتعرف بأنها شحيحة الإذابة أو قليلة الإذابة ، والبعض الآخر لا يذوب في الماء كالدهنيات التي يمكن إذابتها في سوائل أخرى مثل الكحول . ومن الواضح أن قابلية الإذابة تعتمد على طبيعة المذاب وطبيعة المذيب بصفة أساسية .

والمحاليل الصلبة ذات أهمية عملية كبيرة ؛ نظراً لأنها تكون جزءاً كبيراً من طائفة المواد المعروفة بالسبائك (alloys) .

ويمكن تعريف سبيكة ما بأنها عبارة عن اتحاد عنصرين أو أكثر لها خواص فلزية؛ فالفضة الإسترلينية – مثلاً – عبارة عن سبيكة مكونة من محلول صلب لنحاس في فضة . وبعض أنواع الصلب عبارة عن سبائك من حديد وكربون ، ويمكن اعتبارها محاليل صلبة ، تكون فيها ذرات الكربون مستقرة في بعض الفراغات بين ذرات الحديد. وتكون ذرات الحديد مرتبة في تركيب منتظم لحديد نقي . ومع ذلك ، فإنه يجب الإشارة إلى أن جميع السبائك لا تكون كلها عبارة عن محاليل صلبة ؛ إذ إن بعض السبائك ، مثل : (بزموت – كادميوم) ، عبارة عن مخاليط غير متجانسة [2] .

— طبيعة المحاليل

في الحقيقة ، يمكن القول أنه بالنسبة لمعظم المواد ، يوجد حد معين من كمية المادة التي تذوب في مذيب معين . وأن إذابة مادة في مذيب معين عند درجة حرارة محددة هي أقصى كمية من مذاب ، يمكن أن

---

(١) لا يحدث بين هذه الغازات الممتزجة أي تفاعل كيميائي ؛ إذ يحتفظ كل غاز بخواصه ولا يتأثر بوجود الغاز الآخر .
(٢) التجانس شرط لتكون ما يعرف بالمحلول .

تذوب فى كمية محددة من مذيب لكى ينتج نظام ثابت .

ويوصف المحلول الذى يحتوى على كمية قليلة من المذاب بالمحلول المخفف (Dilute Solution) ، بينما يعرف المحلول الذى يحتوى على كمية أكثر من المذاب بالمحلول المركز (Concentrated Solution) .

وعامة يعرف المحلول المخفف بأنه ذلك المحلول ، الذى يمكنه إذابة مزيد من المذاب عند درجة حرارة معينة [1] .

ومن المعروف أن المواد لا تذوب بأى كمية ، ولكن يوجد لكل مادة حد أعلى للمقدار، الذى يذوب فى حجم معين من مذيب عند درجة حرارة معينة وضغط معين ولايمكن إذابة أكثر من هذه الكمية . وتسمى هذه الكمية بالإذابة (الذائبية Solubility)، ويسمى المحلول الناتج بالمحلول المشبع (Saturated Solution) .

ويمكن تعريف المحلول المشبع بأنه ذلك المحلول ، الذى لا يقبل إذابة المزيد من المذاب عند درجة الحرارة والضغط المعين .

كما تعرف الإذابة لمادة ما فى مذيب معين عند ضغط ودرجة حرارة معينة ، بأنها الكمية القصوى من المذاب التى تذوب فى كمية محددة من المذيب لتكون محلولاً مستقراً . وفى هذه الحالة يوجد اتزان بين المذاب الجامد (الصلب) والمذاب الذائب فى المحلول ، طبقاً للمعادلة التالية :

مذاب (ذائب) $\rightleftharpoons$ مذاب (جامد نقى) .... (I)

وعند الاتزان يتساوى معدل إذابة أو دخول جسيمات المذاب فى المحلول مع معدل انفصال أو تبلور المذاب من المحلول .

وقد يحتوى المحلول على كمية من المذاب ، عند درجة حرارة وضغط معينين ، تفوق ما قد يمكن للمذيب إذابته عند الظروف العادية ، وتسمى هذه المحاليل بالمحاليل فوق المشبعة (Supersaturated Solutions) . وتعتبر هذه المحاليل غير ثابتة ؛ إذ إنها لا تبقى على هذه الحال ، بل تلفظ الكمية الزائدة من المذاب معطية محلولاً مشبعاً (محلول ثابت) . وإذا احتوى المحلول على كمية من المذاب أقل من الكمية اللازمة للتشبع عند درجة الحرارة والضغط المعين ، فإنه يعرف بالمحلول غير المشبع (unsaturated solution) . وعلى ذلك يمكن القول بأن الإذابة الذائبية تحت ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة ، ما هى إلا تركيز المحلول عند حالة التشبع .

— عملية الإذابة Solubility Process

عندما يخلط الكحول الإيثيلى (C_2H_5OH) مع الماء ، فإنهما يكونان محلولاً ، ولكن ، عند خلط الجازولين مع الماء فإنه لا يتكون محلول، حيث إنهما – أى الماء والجازولين – لا يذوبان فى بعضهما البعض. وهذا يفرض السؤال نفسه: لماذا حدثت إذابة فى الحالة الأولى بينما لا تحدث إذابة فى الحالة الثانية؟

(١) درجة حرارة الغرفة

وللإجابة عن هذا السؤال نقول : هناك عامل واضح يؤخذ فى الاعتبار ، عندما تختلط الجزيئات مع بعضها وهو التغير فى الطاقة . ولكى يمكن أن يتكون محلول من كحول وماء ، فإنه يجب التغلب على قوى التجاذب بين جزيئات الكحول لفصلها عن بعضها . وبالمثل ، يجب التغلب على التجاذب بين جزيئات الماء . وكلتا العمليتان تتطلبان بذل طاقة ، وتأتى هذه الطاقة من التجاذبات بين (الماء - الكحول) فى المحلول الناتج.

وبعبارة أخرى ، فإن تجاذبات (مذيب - مذاب) ، تعوض عن فقد تجاذبات بالنسبة (لمذاب - مذاب)، بالإضافة إلى تجاذبات (مذيب - مذيب). وفى حالة (الجازولين - الماء)، فإن التعويض لا يكون كافياً؛ لأن تجاذبات (جازولين - ماء) تكون ضعيفة جداً.

وعادة ما تكون المواد غير القطبية والماء القطبية غير قابلة للذوبان ، إحداها فى الأخرى ؛ إذ إن رابع كلوريد الكربون (CCl_4) ، وهو مادة غير قطبية تكون غير قابلة للذوبان فى الماء (وهو مادة قطبية) ؛ إذ يكون التجاذب بين جزئ ماء بالنسبة لجزئ آخر من الماء ، أكبر بكثير بالمقارنة بالتجاذب بين جزئ رابع كلوريد الكربون وجزئ ماء .

ونتيجة لذلك سوف تدفع جزيئات رابع كلوريد الكربون بعيداً ، وينتج عن هاتين المادتين تكون نظام من طبقتين منفصلتين .

ويتكون الكحول الميثيلى (CH_3OH) - مثل الماء - من جزيئات قطبية ، متجمعة لدرجة كبيرة ، وفى كل من السائلين النقيين ، تكون الجزيئات منجذبة لبعضها البعض عن طريق ترابط هيدروجينى ، كما هو واضح بالشكل (5-1).

```
H— O  ········  H —O  ········  H —O  ········
   |               |               |
   H               H               H
```

شكل (أ)

```
H— O  ········  H —O  ········  H —O
   |               |               |
H— C —H         H— C —H         H— C —H
   |               |               |
   H               H               H
```

شكل (ب)

شكل (5 - 1) : الرباط الهيدروجيني بين جزيئات (أ) الماء

و(ب) جزيئات الكحول الميثيلي .

ويكون الكحول الميثيلى - الماء ، تامى الامتزاج بجميع النسب . وفى محاليل الكحول الميثيلى مع الماء ، تكون جزيئات (CH_3OH) ، (H_2O) متجمعة عن طريق ترابط هيدروجينى ، كما واضح بالشكل (5-2) .

$$\begin{array}{ccccc} H-O & \cdots\cdots & H-O & \cdots\cdots & H-O \quad \cdots\cdots \\ | & & | & & | \\ H & & H-C-H & & H \\ & & | & & \\ & & H & & \end{array}$$

شكل (5-2) : الرباط الهيدروجيني بين جزيئات الماء والكحول الميثيلي .

ولا يذوب الكحول الميثيلي في مذيبات غير قطبية ؛ إذ إنه لا يمكن التغلب على التجاذبات بين القطبية القوية في الكحول الميثيلي النقي ، إلا إذا كونت جزيئات المذيب مع المذاب ، تجاذبات مساوية في القوة (أو تقريباً مساوية في القوة) لتلك الموجودة بين جزيئات الكحول الميثيلي .

وبصفة عامة ، تذوب المواد القطبية في مذيبات قطبية فقط ، كما تذوب المواد غير القطبية في مذيبات غير قطبية ، وتلك هي القاعدة الأولى للذوبانية ؛ أي إن الشبيه يذيب الشبيه .

ـ إنثالبي الإذابة Enthalpy of Solubility

إنثالبي الإذابة هو عبارة عن التغير في الإنثالبي المصاحب لعملية ، يذوب فيها مذاب في مذيب . وتعتمد قيمة إنثالبي الإذابة (معبراً عنها بوحدة KJ لكل مول من المذاب) على التركيز النهائي للمحلول . ومالم ينص على غير ذلك ، فإن إنثالبي الإذابة يعني تحضير محلول مخفف تخفيفاً لانهائياً . وبالنسبة لأي محلول مخفف من زوج : (مذاب – مذيب) معين يكون إنثالبي الإذابة ثابتاً تقريباً.

والتغير الملاحظ في الإنثالبي عندما يحضر محلول ، هو عبارة عن محصلة الطاقة اللازمة لكسر روابط كيميائية ، أو تجاذبات معينة بعيداً عن بعضها البعض [من نوع (مذاب – مذاب) ، و(مذيب – مذيب)] . فمثلاً ، يمكن اعتبار إنثالبي الإذابة الخاص بتحضير محلول من KCl في الماء ، بأنه مجموع تغيرين في الإنثالبي ، ويمكن التعبير عنهما في الخطوتين التاليتين :

1 – الطاقة اللازمة لكسر التركيب البللوري لبللورة KCl إلى أيونات منفصلة بعيداً عن بعضها البعض ، وتكوين أيونات في الحالة الغازية (وهي عبارة عن طاقة الشكل البللوري "Lattice energy" مع تغيير الإشارة) والتي تعبر عنها المعادلة التالية :

$$KCl_{(s)} \longrightarrow k^+_{(g)} + Cl^-_{(g)} \quad , \Delta H = +\ 701.2\ KJ \qquad ..... (2)$$

2 – إنثالبي هيدرة KCl [1]، وهي الطاقة المنبعثة عندما تتميه الأيونات الغازية، والتي تعبر عنها المعادلة التالية :

---

(1) في الواقع فإن إنثالبي الهيدرة هو عبارة عن مجموع تغيرين في الإنثالبي ، وهما: الطاقة اللازمة لكسر الروابط الهيدروجينية بين بعض جزيئات الماء ، والطاقة المنطلقة عند إماهة الأيونات بواسطة جزيئات الماء . ولكن ، يصعب دراسة هذين التأثيرين كل على حدة .

$$k^+_{(g)} + Cl^-_{(g)} \xrightarrow{H_2O_{(l)}} k^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}\ ,\ \Delta H = -684.1\ KJ \qquad .... (3)$$

وهكذا ، وبجمع المعادلتين تكون العملية الكلية ماصة للحرارة ، وتكون إشارة إنثالبى الإذابة موجبة ، كما هو واضح فى المعادلة التالية :

$$KCl_{(s)} \xrightarrow{H_2O_{(l)}} k^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}\ ,\ \Delta H = +17.1\ KJ \qquad ..... (4)$$

وهناك بعض الحالات التى يكون إنثالبى الإذابة بالنسبة لها سالباً ، وذلك لأنه قد انطلقت كمية من الطاقة عند هيدرة المذاب (الخطوة الثانية) أكبر من تلك اللازمة لفصل أجزاء الشبكة البللورية ، بعيداً عن بعضها البعض (الخطوة الأولي) ، ومثال لذلك ، إنثالبى الإذابة الخاص بتحضير محلول من AgF فى الماء ، والذى يمكن التعبير عنه بالمعادلتين التاليتين :

$$1 - AgF_{(s)} \longrightarrow Ag^+_{(g)} + F^-_{(g)}\ ,\ \Delta H = +910.9\ KJ \qquad ..... (5)$$

$$2 - Ag^+_{(g)} + F^-_{(g)} \xrightarrow{H_2O_{(l)}} Ag^+_{(aq)} + F^-_{(aq)}\ ,\ \Delta H = -913.4\ KJ \qquad ..... (6)$$

وتكون المحصلة النهائية هى :

$$AgF_{(s)} \xrightarrow{H_2O_{(l)}} Ag^+_{(aq)} + F^-_{(aq)}\ ,\ \Delta H = -20.5\ KJ \qquad ..... (7)$$

والعوامل التى تؤدى إلى قيمة موجبة عالية بالنسبة للخطوة الأولي.(شحنات أيونية عالية ، وأيونات صغيرة) تؤدى أيضاً إلى قيمة سالبة كبيرة بالنسبة للخطوة الثانية . وتبعاً لذلك ، فإن القيم بالنسبة للخطوتين (مع إهمال الإشارات) تكون عادة متقاربة عددياً ، وتكون قيمة إنثالبى الإذابة نفسه أقل بكثير من أى من القيمتين اللتين تنتج عنهما .

وإذا استخدم مذيب آخر غير الماء فى تحضير محلول ، فإنه يمكن إجراء النوع نفسه من التحليل ، وتعرف القيم بالنسبة للخطوة الثانية بإنثالبى الاستذواب .(Enthalpy of Solvation) .

وتنطبق اعتبارات مماثلة بالنسبة لإذابة مواد غير أيونية . ويلاحظ أن قيم طاقات الشكل البللورى للبلورات الجزيئية لا تكون كبيرة مثل تلك الخاصة بالبللورات الأيونية ، حيث إن القوى التى تمسك البللورات الجزيئية معاً لا تكون كبيرة ، مثل تلك التى تمسك البللورات الأيونية معاً . كما أن طاقات الاستذواب بالنسبة لتلك المواد غير الأيونية تكون أيضاً منخفضة .

وبالنسبة للمواد الجزيئية التى تذوب فى مذيبات غير قطبية ، دون حدوث تأين لها، ودون تعاملات متبادلة ، فإنه يمكن إدراكها من نوع : (مذاب – مذيب) ، ويكون إنثالبى الذوبان ماصاً للحرارة ، وله تقريباً المقدار نفسه الخاص بإنثالبى انصهار المذاب.

تأثير درجة الحرارة والضغط على الإذابة

إن تأثير درجة الحرارة على ذوبانية مادة ما يعتمد على ما إذا كان سوف يصاحب إذابة تلك المادة امتصاص أو انبعاث للحرارة ؛ أى يعتمد على كون عملية الإذابة طاردة للحرارة (يصاحبها انطلاق حرارة) أم ماصة للحرارة (يصاحبها امتصاص حرارة) . ولنفترض عملية إذابة كمية صغيرة من مذاب فى محلول

مشبع تقريباً مع امتصاص حرارة ، فإنه يمكن تمثيل حالة الاتزان بين الزيادة من المذاب الصلب والمذاب الذائب فى محلول مشبع ، بالعلاقة التالية :

Solute (Solid) + energy $\rightleftharpoons$ Solute (dissolved) ... (8)

مذاب (صلب) + طاقة $\rightleftharpoons$ مذاب (ذائب)

ويمكن التنبؤ بتأثير التغير فى درجة الحرارة مع هذا النظام ، عن طريق مبدأ لوشاتيليه (Le Chatelier Principle) ، والذى ينص على «إذا أثر مؤثر مثل : الضغط أو التركيز أو درجة الحرارة على تفاعل فى حالة اتزان ، فإن التفاعل يسير فى الاتجاه الذى يضاد فعل ذلك المؤثر بحيث تنشئ حالة اتزان جديدة»

ولنفترض أن لدينا كأساً يحتوى على محلول مشبع لمادة ما فى وجود زيادة من المذاب فى الحالة الصلبة ، فى حالة اتزان مع المحلول ، فإنه عند زيادة درجة الحرارة ، وطبقاً لمبدأ لوشاتيليه فإن النظام سوف يتجه إلى خفض الحرارة ، ويتحقق ذلك عن طريق إزاحة [1] الاتزان فى الاتجاه الذى تمتص فيه الحرارة (نحو اليمين فى العلاقة التالية) :

Solute (Solid) + energy $\rightleftharpoons$ Solute (dissolved) ... (9)

ونستنبط من ذلك ، أن رفع درجة الحرارة سوف يؤدى إلى زيادة إذابة ذلك المذاب . أما عند خفض درجة الحرارة ، فإنه طبقاً لمبدأ لوشاتيليه يمكن التنبؤ بأن النظام سوف يتعامل بالطريقة التى ترتفع فيها درجة الحرارة ، أى إن الاتزان سوف يزاح ناحية اليسار ، حيث يترسب المذاب من المحلول . ونستنبط من ذلك أن خفض درجة الحرارة يقلل من ذوبانية ذلك المذاب .

ومن المعلوم أن كمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة ، عندما يذوب واحد مول من مذاب فى مذيب ، تختلف باختلاف الكمية المستعملة من المذيب . وتعزى قيم ΔH هنا إلى تحضير محاليل مشبعة من محاليل قريبة من التشبع . ومع ذلك فإن قيم ΔH المسجلة على أنها قيم إنثالبى الإذابة تعزى عادة إلى محاليل مخففة . وبالنسبة لمذاب معين ، فإن القيمتين العدديتين لمدى ΔH تكونان مختلفتين . وقد تكون قيمة ΔH بالنسبة لتحضير محلول مركز هى قيمة موجبة، وأن قيمة ΔH بالنسبة لتحضير محلول مخفف هى قيمة سالبة . وتكون الأيونات المماهة أكثر قابلية للإذابة التامة فى محلول مخفف بالمقارنة بذوبانها فى محلول مركز . وبذلك فإن الطاقة المنطلقة نتيجة لإماهة الأيونات عند تحضير محلول مخفف ، سوف تكون أكبر من تلك المنطلقة عند تحضير محلول مركز .

ولنعتبر حالة مادة تذوب فى محلول قريب من التشبع مع انطلاق حرارة والتى يمكن التعبير عنها بالمعادلة التالية :

Solute (s) $\rightleftharpoons$ Solute (dissolved) + energy ... (10)

مذاب (صلب) $\rightleftharpoons$ مذاب (ذائب) + طاقة

(1) تعنى الإزاحة هنا أن كمية أخرى من المذاب سوف تذوب .

ويتنبأ مبدأ لوشاتيليه ، بأنه إذا رفعت درجة الحرارة ، فإن الاتزان فى هذا النظام سوف يزاح ناحية اليسار (أى الاتجاه الذى تمتص فيه الحرارة) . وأن المذاب سوف يترسب فى المحلول . وهكذا يمكن القول بأنه إذا كانت عملية إذابة مذاب هى عملية طاردة للحرارة ، فإن إذابة المذاب سوف تقل بزيادة درجة الحراة.

وبالنسبة لمحاليل الغازات فى السوائل ، نجد أن إذابة جميع الغازات تقل كلما ارتفعت درجة الحرارة ؛ إذ إن تدفئة مشروب غازى تتسبب فى خروج غاز ثانى أكسيد الكربون من المحلول ، كما أن غلى الماء يؤدى إلى طرد الغازات الذائبة فيها .

أما عن مقدار التغير فى الإذابة عندما تتغير درجة الحرارة ، فإن ذلك يعتمد على مقدار إنثالبى الذوبان. وبالنسبة لمواد ذات قيم إنثالبى ذوبان صغيرة ، فإن إذابتها لا تتغير كثيراً بتغيرات درجة الحرارة .

وبالنسبة لتأثير الضغط على الإذابة ، فنجد أنه عادة ما يكون للتغير فى الضغط تأثير بسيط جداً على إذابة المواد الصلبة والمواد السائلة . ولكن بالنسبة للغازات ، فإن للتغير فى الضغط تأثيراً كبيراً على إذابة تلك الغازات . وسوف نتكلم عن هذه النقطة عند تناولنا للعوامل ، التى تؤثر على إذابة الغازات فى الصفحات التالية بمشيئة الله تعالى .

طرق التعبير عن تركيز المحلول

نظراً لأن المحاليل ليس لها تركيبات محددة ، فإنه لا يمكن أن يرمز لها بواسطة صيغ كيميائية . وبدلاً من ذلك ، فإننا نعين الكميات من مذاب ومذيب بوسائل متبادلة متعددة ، تسمى فى مجموعها بالتركيز ، وأن تركيز المحلول هو الذى يحدد خواصه ، مثل : لون محلول لصبغة ، أو حلاوة محلول سكر .

ويلاحظ أنه ليست كمية السكر هى التى تحدد ببساطة حلاوة المحلول ، ولكن هى الكميات النسبية من السكر والماء ، أو كمية السكر لكل كمية من الماء، وهذا هو المعنى الخاص بكلمة «تركيز» فى الكيمياء ، ويمكن تعيينه بعديد من السبل .

وسوف نتناول هنا أهم الطرق المختلفة للتعبير عن تركيز مذاب فى محلول، وهى:

أ – النسبة المئوية بالوزن

نظراً لأن الكثير من المحاليل يتم تحضيرها عن طريق وزن مكونات المحلول المختلفة ، ثم خلطها (مزجها) مع بعضها ، فإنه من السهل حساب النسبة المئوية بالوزن لكل مكون من مكونات المخلوط ، باستخدام المعادلة التالية :

$$\text{النسبة المئوية (\%) بالوزن لأحد المكونات} = \frac{\text{وزن المكون فى المحلول}}{\text{الوزن الكلى للمحلول}} \times 100$$

(من الواضح أن مجموع النسب المئوية بالوزن يجب أن يساوى 100) ؛ أى هى عبارة عن مائة مرة مثل كتلة المذاب ، مقسومة على الكتلة الكلية للمحلول. فمثلاً محلول 10% (بالوزن) مائى لكلوريد الصوديوم ، يحتوى على 10جم من كلوريد الصوديوم و90 جم ماء .

مـــثال (1) :

محلول يتكون من 6.9 جم من كلوريد الصوديوم ، مذابة فى 100 جم من الماء .

احسب النسبة المئوية (بالوزن) المذيب والمذاب فى المحلول .

الحـــــل :

$$\text{النسبة المئوية (بالوزن) المذاب فى المحلول} = \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن المحلول}} \times 100$$

$$= \frac{6.9}{6.9 + 100} \times 100 = \frac{6.9}{106.9} \times 100 = \frac{690}{106.9}$$

$$= 6.45\ \%$$

$$\text{النسبة المئوية (بالوزن) المذيب فى المحلول} = 100 - 6.45$$

$$= 93.55\ \%$$

ب - النسبة المئوية بالحجم

هى عبارة عن حجم أى المكونات إلى حجم المحلول الكلى مضروباً فى مائة . وهكذا ، فإن النسبة المئوية بالحجم لأحد مكونات المحلول تعرف على أنها النسبة المئوية للحجم الأصلى المكون إلى حجم المحلول النهائى .

مـــثال (2) :

احسب النسبة المئوية بالحجم لكل من الكحول الإيثيلى والماء فى محلول تكون عند خلط 50 مل من الكحول الإيثيلى مع 50 مل من الماء ، ووجد أن حجم المحلول الناتج مساوياً 96.54 مل .

الحـــــل :

$$\text{النسبة المئوية (٪) بالحجم للكحول الإيثيلى} = \frac{50}{96.54} \times 100 = 51.79\ \%$$

$$\text{النسبة المئوية (٪) بالحجم للماء} = \frac{50}{96.54} \times 100 = 51.79\ \%$$

(ليس من الضرورى أن يساوى مجموع النسب المئوية بالحجم لمكونات المحلول 100) .

جـ - العيارية (التركيز العيارى) Normality (Normal Concentration)

تعرف العيارية لمحلول «ع» بأنها درجة تركيز المحلول معبراً عنها بعدد الأوزان المكافئة الجرامية (أو عدد المكافئات - Equivalents) من المذاب فى اللتر من المحلول .

$$\text{العيارية (N)} = \frac{\text{عدد مكافئات المذاب}}{\text{عدد لترات المحلول}}$$

ويعرف المحلول العيارى بأنه ذلك المحلول ، الذى يحتوى على الوزن المكافئ الجرامى من المذيب مذاباً فى لتر من المحلول ؛ فمثلاً محلول (6 N HCl) يعنى محلولاً يحتوى على (6) مكافئات من حمض الهيدروكلوريك فى اللتر من ذلك المحلول .

وتعد العيارية طريقة مناسبة للتعبير عن تركيز محاليل الأحماض والقواعد والعوامل المؤكسدة والمختزلة .

ويعرف المكافئ عادة بحيث إن واحداً مكافئ من مادة (A) يتفاعل مع واحد مكافئ من مادة (B) ، ولذلك فالوزن المكافئ يعتمد على التفاعل قيد الاعتبار . والشئ الأساسي الذى يجب مراعاته فى تفاعلات الأحماض والقواعد ، هو أن المكافئ من الحمض هو الذى يمدنا بواحد مول من أيونات الهيدروجين ، بينما المكافئ الجرامى من القاعدة هو ذلك الوزن بالجرام ، الذى يتفاعل مع واحد مول من أيونات الهيدروجين ، ويلزم المكافئ من الحمض مكافئ من القاعدة لتمام التعادل .

د - **المولارية (التركيز المولارى)** Molarity or Molar Concentration :

مولارية المحلول هى درجة تركيز المحلول معبراً عنها بعدد المولات من المذاب فى اللتر من المحلول .

$$\text{المولاريتى (M)} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{عدد لترات المحلول}}$$

وغالباً يكون الماء هو المذيب ، فمثلاً محلول 0.15 مولار حمض هيدروكلوريك (0.15 M HCl) يعنى محلولاً مائياً ، يحتوى اللتر منه على 0.15 مول حمض هيدروكلوريك .

وإذا كان هناك حجم معين من محلول ، وأردنا معرفة عدد المولات من المذاب فى المحلول ، فإنه يمكن ذلك باستخدام العلاقة التالية :

عدد مولات المذاب = المولاريتي × حجم المحلول باللتر .

والمولارية هى مقدار الوزن الجزيئى الجرامى (*) من المادة المذابة ، مذاباً فى لتر من المحلول .

مـــــثال (3) :

احسب المولاريتى لمحلول مائى يحتوى 1.35 لتر منه على 127جم من الكحول الإيثيلى (C_2H_5OH) .

الحــــــل:

حيث إن المول الواحد من الكحول الإيثيلى يزن 46.07 جم ، فإن :

مول واحداً من الكحول $\xrightarrow{\text{يحتوى}}$ 46.07جم من الكحول

(X) $\longleftarrow$ 127 جم من الكحول

$$\text{(X) عدد المولات من الكحول} = \frac{1 \times 127}{36.07} = 2.76 \text{ مول}$$

(*) الوزن الجزيئى الجرامى للمادة هو الوزن الجزيئى للمادة ، معبراً عنه بالجرامات .

$$\text{المولاريتى (M)} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{عدد لترات المحلول}} = \frac{2.76}{1.35} = 2.04 \text{ مول/لتر}$$

* ويتضح لنا أن العيارية هى – غالباً – تضاعف عدد صحيح المولاريتى . وفى تفاعلات الأحماض والقواعد ، فإن العدد الصحيح هو عدد أيونات الهيدروجين (H^+) أو أيونات الهيدروكسيل (OH^-) ، المسموح به فى وحدة الصيغة للمادة . فمثلاً ، إذا تفاعل حمض H_2SO_4 ونتج أيونات الكبريتات (SO_4^{2-}) ، فإن الحمض فقد اثنين من أيونات الهيدروجين (H^+) ، ولذلك فإن عياريته ضعف مولاريته .
مثال ذلك : أن محلول 0.25 مولار حمض الكبريتيك يصبح $0.25 \times 2 = 0.50$ عيارى.

مـــــثال (4) :

احسب حجم محلول حمض HCl تركيزه 0.693 مول / لتر ويحتوى على 0.0525 مول من HCl .

الحـــــــــل :

التر من حمضHCl ـــيحتوي← 0.693 مول

(X) ⟵ 0.0525 مول

$$\text{(X) حجم محلول HCl} = \frac{1 \times 0.0525}{0.693} = 0.0758 \text{ لتر}$$

هـ – المولالية (التركيز المولالى) Molalty or Molal Concentration :

المولالية هى مقدار الوزن الجزيئى الجرامى مذاباً فى 1000 جم من المذيب ، ويعرف محلول 1 مولال (1 Molal , 1 m.) على أنه ذلك المحلول الذى يحتوى على الوزن الجزيئى الجرامى (واحد مول) من المذاب مذاباً فى 1000جم (كيلو جرام) من المذيب ؛ فمثلاً محلول واحد مول (1 m.) من كلوريد الصوديوم (NaCl) يمثل محلولاً يحتوى على واحد مول من كلوريد الصوديوم لكل ألف جرام من الماء .

والميزة الأساسية فى استخدام المولاليتى للتعبير عن التركيز ، هو أن قيمتها لا تتغير باختلاف درجة الحرارة ، على خلاف المولاريتى ؛ نظراً لأن حجم المحلول يتغير نتيجة التمدد الناشئ عن ارتفاع درجة الحرارة وبذلك يتغير عدد المولات فى اللتر . ويجب ملاحظة الفرق بين المولاريتى والمولاليتى ؛ فالمولاريتى تعرف بدلالة حجم المحلول بينما المولاليتى تعرف بدلالة كتلة المذيب. والتحويل من مولاليتى إلى مولاريتى أو العكس، يلزم معرفة كثافة المحلول ؛ حتى يمكننا حساب حجم أو كتلة المحلول .

مـــــثال(5) :

احسب المولاليتى لمحلول تم تحضيره بإذابة 5.0 جم من مادة الطولوين (C_7H_8) فى 225.0 جم من البنزين .

الحـــــل :

$$\text{المولاليتى} = \frac{\text{عدد مولات الطولوين}}{\text{عدد الكيلو جرامات من البنزين}} = \frac{\frac{\text{وزن الطولوين}}{\text{وزنه الجزيئي}}}{\frac{\text{وزن البنزين}}{\text{1000جم من البنزين}}}$$

$$= \frac{\text{5.0 جم}}{92.0} \div \frac{225.0}{1000}$$

$$= \frac{1000 \times 5}{225 \times 92} = 0.24 \text{ مولال}$$

و – الكسر الجزيئى : Mole Fraction (X)

يعرف الكسر الجزيئى لمادة فى محلول بأنه عدد مولات هذه المادة ، مقسوماً على العدد الكلى للمولات لجميع المواد ، التى توجد بالمحلول (مكونات المحلول) ، ويعبر عادة عن الكسر الجزيئى بـ "X" .

ويمكن التعبير عن الكسر الجزيئى لأحد مكونات المحلول "i" بالرمز "X_i"

$$\text{الكسر الجزيئى لأحد مكونات المحلول } (X_i) = \frac{\text{عدد مولات المادة } (i)}{\text{مجموع أعداد مولات جميع مكونات المحلول}} \quad \text{.... (11)}$$

وكما هو معروف ، فإن مجموع الكسور الجزيئية لمكونات أى محلول تساوى الواحد الصحيح .

ويمكن التعبير عن ذلك رياضياً :

$$\sum_i X_i = 1 \quad \text{...... (12)}$$

ويفرض أن لدينا محلولاً يتكون من مادتين A , B، وأن عدد الجرامات الجزيئية للمذاب هو n_A وعدد الجرامات الجزيئية للمذيب هى n_B ، فإن :

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad \text{..... (13)}$$

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{..... (14)}$$

وعلى ذلك فإن

$$X_A + X_B = 1 \quad \text{...... (15)}$$

مـــثال (6) :

احسب الكسر الجزيئى لمكونات مخلوط غازى ، يتكون من 3.89×10^{-3} مول من غاز النيتروجين و1.54×10^{-3} مول من غاز الهيدروجين .

الحـــــل :

$$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{N_2} + n_{H_2}} = \frac{3.89 \times 10^{-3}}{(3.89 + 1.54)\ 10^{-3}}$$

$$= \frac{3.89 \times 10^{-3}}{5.43 \times 10^{-3}} = 0.716$$

$$X_{H_2} = \frac{1.54 \times 10^{-3}}{5.43 \times 10^{-3}} = 0.284$$

or

$$X_{H_2} = 1 - X_{N_2} = 1.000 - 0.716 = 0.284$$

محاليل الغازات في السوائل

تذوب الغازات بدرجات متفاوتة في السوائل مكونة محاليل حقيقية . ويمكن تقسيم الغازات – حسب درجة ذوبانها في السوائل – إلى قسمين ، وهما :

1 – غازات تامة الإذابة

وهي تلك الغازات التي تذوب في السوائل وتمتزج معها امتزاجاً تاماً ، وبأي نسب (بجميع النسب) ؛ نتيجة حدوث تفاعل كيميائي بينها . ومن أمثلتها، تلك الغازات التي تتفاعل مع الماء ، مثل : النوشادر ، وكلوريد الهيدروجين وثاني أكسيد الكبريت ؛ فهي لا تكون مع الماء محاليل حقيقية من الغازات في السوائل ؛ بسبب تكوينها لمركبات مع الماء ، كما يتضح من المعادلات التالية :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH \quad .... (16)$$
$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3 \quad .... (17)$$
$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^- \quad .... (18)$$

2– غازات شحيحة الإذابة

وهي تلك الغازات التي تذوب بقلة – تذوب جزئيًا – في السوائل – دون أن يحدث تفاعل كيميائي – مكونة محاليل حقيقية ، حيث لا يحتوي المحلول على قدر كبير من الغاز ، بل ويمكن طرد الغاز كلية من المحلول ، إما برفع درجة الحرارة ، وإما بتخفيف الضغط عن المحلول . ومن أمثلة هذه الغازات التي تكون محلولاً حقيقياً في الماء : غازي الأكسجين والنيتروجين ، فهما يذوبان فيه بقلة ، ولا يتفاعلان مع الماء ، بل ويمكن طردهما تماماً من المحلول .

العوامل المؤثرة على إذابة الغازات في السوائل

تعتمد إذابة الغازات الشحيحة الإذابة في السوائل على عدة عوامل ، أهمها :

1 – طبيعة كل من الغاز والسائل (المذيب) :

أ – طبيعة الغاز :

هناك غازات تذوب في سائل معين ، بينما نجد غازات أخرى لا تذوب في السائل نفسه (أو تذوب بقلة) .

فنجد – مثلاً – أن غاز كلوريد الهيدروجين يذوب تماماً في الماء ، بينما نجد أن غاز الأكسجين يذوب بقلة في الماء

أيضاً ، غاز ثاني أكسيد الكربون يذوب تماماً في الماء ، بينما نجد أن غاز النيتروجين يذوب بقلة في الماء.

ب - طبيعة السائل

نجد أن هناك غازات تذوب فى سائل معين ، فى حين أنها لا تذوب فى سوائل أخرى . فمثلاً : نجد أن غاز الأكسجين يذوب بقلة فى الماء ، بينما يذوب تماماً فى الدم.

ويتضح تأثير طبيعة الغاز والسائل المذيب من نتائج القياسات المدونة فى جدول (5-1) ، لإذابة الغازات الخاملة فى البنزين والماء عند 25°c وضغط واحد جو .

ويتضح لنا أن هناك زيادة فى الإذابة بارتفاع نقطة غليان العنصر الخامل ، وأن قيمة الإذابة فى البنزين تفوق كثيراً قيمتها فى الماء ، بسبب التشابه فى القوى بين جزيئات البنزين وجزيئات الغازات الخاملة .

وكقاعدة عامة ، يمكن القول : بأن الشبيه يذيب الشبيه . (Like dissolves Like) ، وهذا معناه أن المواد التى لها تركيب جزيئى متشابه ، فإنها تذيب كلاً منها الآخر بجميع النسب .

جدول (5-1) : إذابة الغازات الخاملة فى الماء والبنزين عند 25° م وضغط واحد جو

الغـــاز	درجة الغليان (°C)	إذابة الغازات (بوحدات كسر جزيئى)	
		البنزين	المـــاء
He	-296	0.76×10^{-4}	0.069×10^{-4}
Ne	-246	1.14×10^{-4}	0.082×10^{-4}
Ar	-186	8.90×10^{-4}	0.250×10^{-4}
Kr	-152	27.30×10^{-4}	0.450×10^{-4}
Xe	-109	110×10^{-4}	0.860×10^{-4}
Rn	-62	310×10^{-4}	1.630×10^{-4}

2 - درجة الحرارة

تؤثر درجة الحرارة تأثيراً كبيراً على إذابة الغازات فى السوائل ؛ فنجد أن إذابة الغازات تقل فى الماء – عادة – كلما ارتفعت درجة حرارة المحلول ؛ إذ إن الفقاقيع الدقيقة التى تتكون عندما يسخن الماء ، إنما ترجع إلى أن الهواء المذاب، يصبح أقل إذابة ، عند درجات حرارة أعلى .

وبصفة عامة يمكن القول بأن إذابة الغاز تقل برفع درجة الحرارة ، وتزيد بانخفاضها . ومثال ذلك : أن حجماً واحداً من الماء يمتص عند درجة الصفر المئوى نحو 0.049 حجماً من غاز الاكسجين تحت ضغط 1 جو ، بينما يمتص الحجم نفسه من الماء عند 25° م نحو 0.024 حجماً من غاز الأكسجين تحت ضغط واحد جو . ويبين هذا المثال مدى تأثير درجة الحرارة على إذابة الغازات فى السوائل ، بشرط أن تكون إذابة هذه الغازات ضعيفة أو متوسطة .

ويوضح جدول (5-2) تغير الإذابة (بالجرام من مذاب لكل جرام من الماء) لبعض الغازات بتغير درجة الحرارة .

جدول (5-2) : تغير الإذابة لبعض الغازات (بالجرام من مذاب لكل جرام من الماء) بتغير درجة الحرارة .

درجة الحرارة (°t) / الغاز	0°	10°	20°	30°	40°	50°
CO_3	3.3	2.3	1.7	1.3	0.97	0.76
SO_4	228.0	162.0	113.0	78.0	54.0	54.0
O_2	0.070	0.054	0.044	0.037	0.033	0.030

3 - الضغط

تزداد إذابة جميع الغازات كلما ازداد الضغط الجزئى للغاز ، فوق المحلول. ومن المحتمل أن المثال الأكثر ألفة عن هذه الظاهرة يوجد فى المشروبات (الغازية) المشبعة بغاز ثانى أكسيد الكربون ، وهى عبارة عن محاليل لغاز (CO_2) فى مذيب سائل. ونظراً للطريقة التى تعبأ بها المشروبات فى زجاجات، فر الضغط الناتج عن غاز(CO_2) فى الزجاجة المسدودة بأحكام، يكون عالياً إلى حد ما. ويكون تركيز(CO_2) المذاب فى المحلول ، معتمداً مباشرة على ضغط(CO_2) الجزئى فى صنف الغاز. وعندما تفتح الزجاجة، فإن ضغط (CO_2) فوق المحلول يهبط؛ وعليه تقل إذابته، حيث تتكون فقاقيع ثانى أكسيد الكربون، وتهرب من المشروب .

والضغط تأثير مهم على إذابة الغازات فى السوائل ، ويوضح قانون هنرى (Henry's Law) العلاقة بين كمية الغاز الذائب وضغطه عند ثبوت درجة الحرارة .

وينص قانون هنرى على أنه :

«عند درجة حرارة ثابتة ، فإن كمية الغاز المذابة فى كمية معينة من المذيب تتناسب طردياً مع ضغط الغاز فوق المحلول» .

أو :

«تتناسب كتلة الغاز المذاب فى قدر معين من السائل ، عند ثبوت درجة الحرارة ، تناسباً طردياً مع ضغط الغاز الواقع على سطح السائل» .

ويمكن صياغة القانون – على صورة رياضية – بالمعادلة :

$$C_g = K\,P_g \qquad \ldots (19)$$

حيث : C_g = تركيز الغاز فى المحلول .

P_g = الضغط الجزئى للغاز فوق المحلول .

K = ثابت يعتمد على طبيعة الغاز والسائل ، ويعرف بثابت قانون هنرى . وتعتمد وحداته على الوحدات المستخدمة للتعبير عن الضغط وتركيز الغاز .

ويتضح من القانون ، أنه بمضاعفة ضغط الغاز يمكن إذابة ضعف كمية الغاز فى الحجم نفسه من السائل ، عند درجة الحرارة نفسها .

وتعين كمية الغاز المذاب فى السائل ، بحجم الغاز (مقاساً عن درجة الصفر المئوى) الممتص بواسطة وحدة الحجوم من السائل عند درجة حرارة معينة ، وتحت ضغط واحد جو ، ويعرف ذلك باسم «معامل امتصاص الغاز» .

وعند وجود خليط من الغازات فوق سطح السائل ، فإن كل غاز من هذه الغازات يذوب فى السائل بالدرجة نفسها التى يذوب بها فيه ، لو كان يشغل وحدة حجم الخليط المذكور نفسه ، أى عند ضغط مساوٍ لضغطه الجزئى فى هذا الخليط .

ويجب ملاحظة أن قانون هنرى لا ينطبق على محاليل الغازات المصحوبة بتفاعل كيميائى ، ولكنه ينطبق على محاليل الغازات الشحيحة الإذابة بشرط ألا تكون ضغوط الغازات كبيرة ودرجات الحرارة منخفضة ، وألا يكون هناك تجمع أو تفكك لجزيئات الغاز فى المحلول . وهكذا ، يمكن القول بأن قانون هنرى ينطبق تماماً عند الظروف التالية فقط :

(1) عند درجات الحرارة المرتفعة والضغوط المنخفضة .

(2) عندما لا يحدث تفاعل كيميائى بين الغاز والسائل المذيب .

ففى حالة الغازات التى يطلق عليها اسم الغازات الدائمة ، مثل : الأكسجين ، والنيتروجين والهيليوم ، والهيدروجين ، وأول أكسيد الكربون ، فنجد أنها تذوب بقلة فى الماء ، وتتماشى خواص محاليلها فى الماء مع قانون هنرى إلى حد كبير .

أما الغازات الأخرى ، مثل : ثانى أكسيد الكربون ، وثانى أكسيد الكبريت ، والنوشادر ، فهى تذوب بكميات كبيرة نسبياً فى الماء نتيجة تفاعلها مع الماء ، حيث تتحد معه مكونة أحماضاً أو قواعد . ولهذا ، لا ينطبق عليها قانون هنرى .

ويمكن الاستفادة من قانون هنرى بأنه يجب أن تبقى محاليل الغازات فى السوائل محكمة الغلق (كما يحدث – مثلاً – عند تعبئة المشروبات الغازية ومياه الصودا) ؛ حتى لا تنساب جزيئات الغاز فوق سطح السائل إلى خارج الوعاء ، ويتبع ذلك انخفاض فى ضغط الغاز على السائل ؛ فتنخفض تبعاً لذلك كمية الغاز الذائبة فى المحلول ؛ حيث يجب أن تكون هناك حالة اتزان بين الغاز الذائب فى السائل والغاز فوق سطح السائل. وقد سبق أن ذكرنا أن الارتفاع فى درجة الحرارة يعمل على طرد الغازات الذائبة ، ولكنه يمكننا كذلك طرد غاز من محلول تبعاً لقانون هنرى ، عن طريق خفض الضغط فوق سطح المحلول .

مـــثال (7) :

إذا علم أن إذابة الأكسجين فى الماء عند 25°C وضغط واحد جو تساوى 1.38×10^{-3} mol L^{-1} .

احسب تركيز الأكسجين فى ماء مشبع بالهواء (الكسر الجزيئى للأكسجين فى الهواء = 0.21) .

وذلك عند ضغط باروميترى 740 mm H_g ، وبدرجة حرارة = 20°C .

الحـــل :

يحسب أولاً الثابت "K" باستخدام نتائج إذابة الأكسجين النقى :

$$K = \frac{C}{P} = \frac{\text{تركيز } O_2 \text{ نقي}}{\text{ضغط } O_2 \text{ النقي}} = 1.38 \times 10^{-3}$$

ثم نحصل على الضغط الجزئى للأكسجين ، تبعاً لقانون دالتون للضغوط الجزيئية:

$$P_{O_2} = X_{O_2} \cdot P_{total}$$

$$= 0.21 \times \frac{740}{760} = 0.204 \text{ atm} .$$

ثم ، نحصل على تركيز غاز الأكسجين عند هذا الضغط الجزئى ، باستخدام قانون هنرى :

$$= \quad C_{O_2} = K\, P_{O_2}$$

$$\left(1.38 \times 10^{-3}\right)(0.204)$$

$$= 2.82 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

محاليل السوائل في السوائل

تمتزج السوائل مع بعضها بدرجات متفاوتة ؛ فمنها ما يمتزج امتزاجاً تاماً ليكون محلولاً متجانساً ، ومنها ما يمتزج جزئياً ، ومنها ما هو عديم الامتزاج نهائياً .

وعموماً ، يمكن تقسيم محاليل السوائل في السوائل – من حيث إذابة كل منها في الآخر – إلى ثلاثة أقسام ، وهي :

أولاً – السوائل تامة الامتزاج .

ثانياً – السوائل محدودة الامتزاج .

ثالثاً – السوائل عديمة الامتزاج .

وسوف نتناول فيما يلي كل قسم من هذه الأقسام الثلاثة بشيء من التفصيل :

أولاً – السوائل تامة الامتزاج .

وهي تلك السوائل التي تمتزج مع بعضها بأي نسب ؛ لتكون محلولاً متجانساً من طبقة واحدة، ودرجة غليان المحلول العادية هي الدرجة التي عندها الضغط البخاري للمحلول يساوي واحد ضغط جو (ما يعادل 760 جم زئبق) .

وتوضح لنا مخططات (منحنيات) «ضغط البخار – التركيب» ، أو «مخططات نقطة الغليان – التركيب» التغير في الضغط البخاري ، أو نقطة الغليان مع تركيب كل من المحلول والبخار .

ونلاحظ من تلك المخططات (المنحنيات) ، أنه يمكننا تقسيم محاليل السوائل تامة الامتزاج إلى قسمين ، وهما :

1 – المحاليل المثالية .

2 – المحاليل غير المثالية .

1 – المحاليل المثالية .

يعرف المحلول المثالي بأنه المحلول الذي يتبع ، ويحقق قانون راءولت ، عند جميع تركيزاته المختلفة .

فما قانون راءولت ؟

قانون راءولت Raoult's Law :

في أواخر القرن التاسع عشر ، وفي عام 1887 م بالتحديد ، درس العالم الفرنسي «فرنسوا ماري راءولت» تأثير المذيب على درجة التجمد والضغط البخاري للمحاليل النقية . واكتشف قانوناً مهماً يحكم على تصرف المحاليل المخففة ؛ فقد وجد أن الضغط البخاري للمذيب في المحلول يكون دائماً أقل من الضغط البخاري للمذيب النقي ، عند درجة الحرارة نفسها . وقد عبر راءولت عن هذه الحقيقة ، وما توصل إليه من نتائج في قانون ، أصبح يعرف اليوم باسم «قانون راءولت» .

وينص قانون راءولت على أن الانخفاض النسبي في الضغط البخاري للمذيب يساوي الكسر الجزيئي للمذاب ، في المحاليل المخففة .

ويمكن توضيح وشرح القانون على النحو التالي :

عند إذابة مادة صلبة (مثل السكر) في سائل غير متطاير (مثل الماء) ، فإن الضغط البخاري للسائل في المحلول يقل عنه للسائل وهو في حالته النقية ، وهو ما نطلق عليه الانخفاض في الضغط البخاري للمذيب .

فإذا فرضنا أن الضغط البخاري للسائل النقي = P°

وأن الضغط البخاري المحلول = P

وأن عدد الجرامات الجزيئية للمذيب = n_1

، وعدد الجرامات الجزيئية للمذاب = n_2

الانخفاض في الضغط البخاري للمذيب . = $P^\circ - P$ ..... (20)

فإذا نسبنا الفرق السابق إلى الضغط البخاري للسائل النقي ، فإنه يصبح ذلك المقدار ممثلاً للانخفاض النسبي في الضغط البخاري ، أي :

الانخفاض النسبي في الضغط البخاري = $\frac{P^\circ - P}{P^\circ}$ .... (21)

وطبقاً لقانون راءولت ، فإن :

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = X_2 \quad .... (22)$$

$$\left[X_1 + X_2 = 1 \qquad \therefore X_2 = 1 - X_1\right]$$

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = 1 - X_1 \quad .... (23)$$

$$X_1 = 1 - \left(\frac{P^\circ - P}{P^\circ}\right) \quad .... (24)$$

$$X_1 = \frac{P^\circ - P^\circ + P}{P^\circ} \quad .... (25)$$

$$X_1 = \frac{P}{P^\circ} \quad .... (26)$$

$$\boxed{P = P^\circ \cdot X_1} \quad .... (27)$$

وحيث إن الضغط البخاري للسائل (المذيب) النقي ، وهو "P°" مقداراً ثابتاً ، فإن هذا يعني أن الضغط البخاري للمذيب في المحلول يتناسب طردياً مع الكسر الجزيئي للمذيب .

$$P = \text{ثابت} \cdot X_1 \quad .... (28)$$

$$P \propto X_1 \quad .... (29)$$

وهذه العلاقة تمثل صورة أخرى لقانون راءولت ، والذي يمكن صياغته على النحو التالي :

الضغط البخاري للمذيب في محلول يتناسب تناسباً طردياً مع الكسر الجزيئي للمذيب .

مخطط (الضغط البخاري – التركيب) للمحاليل الثلاثة :

فإذا كان لدينا محلول مثالي مكون من سائلين A , B ،

فإن الضغط البخارى للسائل النقى $(A) = P^{\circ}_A$ ،

والضغط البخارى للسائل (A) فى المحلول $= P_A$ ،

والضغط البخارى للسائل النقى $(B) = P^{\circ}_B$ ،

والضغط البخارى للسائل (B) فى المحلول $= P_B$.

فإذا كان الكسر الجزيئى للمادة $(A) = X_A$

والكسر الجزيئى للمادة $(B) = X_B$

وحيث إن البخار يتبع الحالة المثالية أيضاً ، فإنه تبعاً لقانون دالتون للضغوط الجزئية ، فإن :

$$P_{total} = P_A + P_B \qquad .... (30)$$

وطبقاً لقانون راءولت ، فإنه بالنسبة للسائل "A" :

$$P_A = X_A \,.\, P^{\circ}_A \qquad .... (31)$$

$$P_B = X_B \,.\, P^{\circ}_B \qquad .... (32)$$

$$\therefore P_{total} = X_A \,.\, P^{\circ}_A + X_B \,.\, P^{\circ}_B \qquad .... (33)$$

$$\left[X_A + X_B = 1 \;,\; \therefore X_A = 1 - X_B \;,\; X_B = 1 - X_A\right]$$

وبالتعويض عن قيمة " X_A" في المعادلة السابقة :

$$P_{total} = (1 - X_B) P^{\circ}_A + X_B P^{\circ}_B \qquad .... (34)$$

$$P_{total} = P^{\circ}_A - X_B P^{\circ}_A + X_B P^{\circ}_B \qquad .... (35)$$

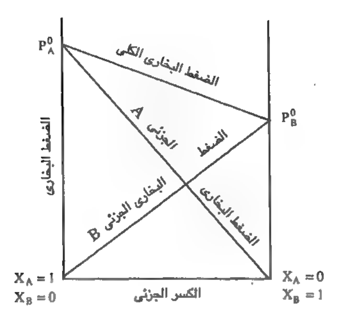
$$P_{total} = P^{\circ}_A + X_B P^{\circ}_B - X_B P^{\circ}_A \qquad .... (36)$$

$$\boxed{P_{total} = P^{\circ}_A + X_B \left(P^{\circ}_B - P^{\circ}_A\right)} \qquad .... (37)$$

وحيث إن P°_A مقدار ثابت عند درجة الحرارة الثابتة ، فإنه يمكن رسم علاقة بين P_{total} ، X_B ، وهى علاقة خطية ، نحصل منها على خط مستقيم ميله يساوى $\left(P^{\circ}_B - P^{\circ}_A\right)$ والجزء المقطوع منه يساوى P°_A، عندما يكون $(X_B = 0)$ ، كما هو موضح فى شكل (5-3) .

وبالمثل تماماً ، يمكن التعويض عن قيمة " X_B" في المعادلة (37) ، حيث يمكن الحصول على المعادلة:

$$P_{total} = P^{\circ}_B + X_A \left(P^{\circ}_A - P^{\circ}_B\right) \qquad .... (38)$$



شكل (3-5) : (مخطط (ضغط البخار – التركيب) للنظام B - A)

(النظام يتبع قانون راءولت) .

2 – المحاليل غير المثالية

هى تلك المحاليل التى تحيد عن قانون راءولت ؛ ففى حالة المحاليل غير المثالية ، نشاهد أن مخططات (ضغط البخار – التركيب) تعطى نهاية صغرى (قيم أقل منها فى حالة محاليل المثالية) فى منحنى ضغط البخار مع التركيب ، مثال ذلك : نظام (كلوروفورم– اسيتون) ، ويطلق على هذا السلوك اسم الحيود السالب. كما يمكن أن تعطى نهاية عظمى فى هذا المنحنى ، كما فى حالة النظام (رابع كلوريد الكربون – كحول ميثيلى) ، ويطلق على سلوك هذا النوع من المحاليل اسم الحيود الموجب .

وفى الحقيقة ، فإن حيود غالبية المحاليل عن المثالية (السلوك المثالى) يرجع إلى شدة الاشتباكات بين جزيئات المذيب والمذاب ؛ فإذا كانت شدة التجاذب بين جزيئات المذيب أو بين جزيئات المذاب أكبر من شدة التجاذب بين جزيئات المذيب والمذاب .. فإن الجزيئات تميل إلى ترك السائل إلى البخار ؛ مما يؤدى إلى حيود موجب عن الحالة المثالية (قانون راءولت) . وعلى العكس من ذلك ، فإن الانخفاض فى قوة التجاذب بين جزيئات المذيب ، أو جزيئات المذاب عن قوة التجاذب بين جزيئات المذيب والمذاب يؤدى إلى أن الجزيئات تفضل البقاء فى المحلول ، وعدم تركه إلى البخار أكثر مما تفعل السوائل النقية ؛ مما يؤدى إلى حيود سالب عن السلوك المثالى .

وهكذا ، يمكن تحديد أسباب حيود المحاليل عن المثالية ، فيما يلى :

1 - أن جزيئات كـل من المذاب والمذيب يؤثر كل منها فى قوى التجـاذب الواقعـة بين جزيئات الآخر ، ويؤدى ذلك إلى حدوث تغيير فى قدرة الجزيئات على الهروب من سطح السائل إلى الطور البخارى .

2 - أحياناً يكون الحيود ناتجاً عن تكون مركب ما بين جزيئات كل من المذيب والمذاب ، وقد يكـون ناتجاً عن حدوث نوع من التجـمع بين هذه الجزيئات يؤدى إلى تكوين جـزيئات أكثر تعـقيداً ، وبذلك تصبح الجزيئات السائدة فى المحلول مختلفة إلى حدٍ ما عن الجزيئات الأصلية التى تكون منها المحلول .

وعلى ذلك ، يمكن تقسيم المحاليل غير المثالية إلى نوعين ، هما :

أ - محاليل ذات حيود موجب .

ب - محاليل ذات حيود سالب .

أ - المحاليل ذات الحيود الموجب

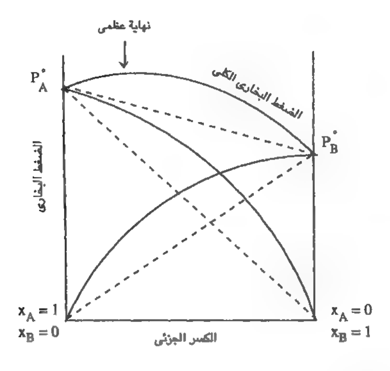
بفرض أن محلولاً ما يتكون من سائلين أحدهما "A" والآخر "B" ، فإذا كانت قوى الجذب بين (B - A) أقل منها بين (A - A) , (B - B) ، فـإنه يقـال إن ذلك المحلول أصبح ذات حـيـود موجب . وفى هذه الحالة تكون سرعة تبخير جزيئات السائلين A , B فى المحلول أكبر من سرعة تبخيرهما وهما فى الحالة النقية ، فيكون الضغط البخارى لكل سائل فى المحلول أعلى من الضغط البخارى للسائل النقى . كما أن الضغط البخارى للمحلول يكون أعلى من الضغوط البخارية التى يعطيها قانون راولت .

كذلك ، نجد أنه فى حالة المحاليل ذات الحيود الموجب أن حجم المحلول الناتج عن خلط السائلين B , A يكون أكبر من مجموع حجميهما . ويفسر ذلك بأن قوى التجاذب بين جزيئات كل من السائلين فى المحلول تكون أصغر منها فى حالة السوائل النقية ؛ مما ينتج عنه تباعد الجزيئات نسبياً فى المحلول مسببة زيادة الحجم .

ومن أمثلة تلك المحاليل : محلول الكحول الإيثيلى والماء ، ومحلول الهكسان الحلقى ورابع كلوريد الكربون ، والأسيتون وثانى كبريتيد الكربون .

ويمكن تمثيل منحنى الحيود الموجب للضغط البخارى لمثل هذه المحاليل بالمخطط فى شكل (5 - 4) ، حيث تمثل الخطوط المتقطعة (- - -) المسلك المثالى ، على حين تمثل الخطوط الكاملة (ـــــــ) المسلك الحقيقى (الفعلى) للمحلول .

ويبدو من هذا المنحنى أن الضغ البخارى الكلى للمحلول له نهاية عظمى عند تركيز محدود ، وأن المحلول يقترب سلوكه من المسلك المثالى ، عند التركيزات المنخفضة فقط من كل من السائلين .



شكل (5-4) : مخطط (ضغط البخار – التركيب) لنظام ذو حيود موجب

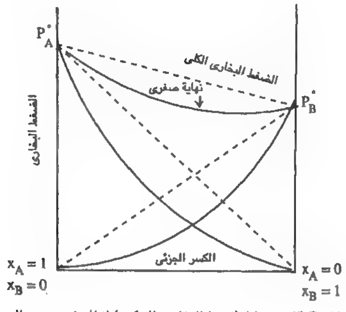
ب – المحاليل ذات الحيود السالب .

بفرض أن محلولاً ما يتكون من سائلين أحدهما "A" والآخر "B" ، فإذا كانت قوى الجذب بين (B - A) أكبر منها بين (A - A) , (B - B) ، فإنه يقال إن ذلك المحلول أصبح ذات حيود سالب . وفى هذه الحالة يكون سرعة تبخير جزيئات السائلين A , B فى المحلول أقل من سرعة تبخيرهما ، وهما فى الحالة النقية . ويكون الضغط البخارى لكل سائل فى المحلول أقل من الضغط البخارى للسائل النقى ، كما أن الضغط البخارى للمحلول يكون أقل من الضغوط البخارية التى يعطيها قانون راولت .

كذلك ، نجد أنه فى حالة هذه المحاليل ، أن حجم المحلول الناتج عن خلط السائلين A , B يكون أقل من مجموع حجميهما ، ويفسر ذلك بأن قوى التجاذب بين جزيئات كل من السائلين فى المحلول تكون أكبر منها فى حالة السوائل النقية ؛ مما ينتج عنه تقارب الجزيئات نسبياً فى المحلول مسببة نقص الحجم .

ومن أمثلة تلك المحاليل : محلول الكلوروفورم والأسيتون ، ومحلول حمض HCl والماء ، ومحلول حمض HNO_3 والماء .

ويمكن تمثيل نحنى الحيود السالب للضغط البخار لمثل هذه المحاليل بالمخطط فى شكل (5 - 5) ، حيث تمثل الخطوط المتقطعة (– – –) المسلك المثالى، فى حين تمثل الخطوط الكاملة (———) المسلك الحقيقى للمحلول .



شكل (5-5) : مخطط (ضغط البخار – التركيب) لنظام ذى حيود سالب

ثانياً : السوائل محدودة الامتزاج :

هى السوائل ذات قابلية امتزاج محدودة . ومن أمثلة هذه الأنظمة محاليل الأثير مع الماء عند درجة حرارة الغرفة : فمن الملاحظ أن المحلول المخفف من الأثير فى الماء، أو من الماء فى الأثير يكون محلولاً متجانساً من طبقة واحدة . ولكن عند زيادة تركيز الأثير فى الماء أو الماء فى الأثير ، فإن المحلول ينفصل إلى طبقتين فى حالة اتزان ، إحداهما : محلول مشبع من الأثير فى الماء ، والأخرى : محلول مشبع من الماء فى الأثير .

وفى الحقيقة ، فإن درجة امتزاج سائلين محدودى الامتزاج تختلف باختلاف درجة الحرارة ، فهى تزيد أو تقل بزيادة درجة الحرارة تبعاً لطبيعة السائلين .

تأثير درجة الحرارة على السوائل محدودة الامتزاج :

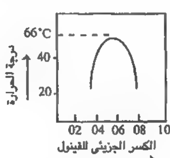
ويمكن تقسيم محاليل السوائل محدودة الامتزاج – حسب تأثير درجة الحرارة – إلى ثلاثة أنواع ، وهى :

* محاليل ذات نهاية عظمى .
* محاليل ذات نهاية صغرى .
* محاليل ذات نهايتين عظمى وصغرى .

1 – محاليل ذات نهاية عظمى :

وهى تلك المحاليل التى يزداد فيها امتزاج السائلين محدودى الامتزاج – واللذين يكونان المحلول – بزيادة درجة الحرارة ؛ حتى نصل إلى درجة حرارة معينة ، يصبح فوقها السائلان ممتزجين تماماً ، وبأى نسب (أى يذوب كل فيهما فى الآخر عند جميع النسب) . وتسمى درجة الحرارة هذه بالدرجة الحرجة ، وتعرف الدرجة الحرجة العظمى بأنها درجة الحرارة التى يصبح فوقها السائلان ممتزجين مع بعضهما تماماً وبأى نسب ، مكونين محلولاً متجانساً من طبقة واحدة .

وأحد أمثلة هذا النوع من المحاليل محدودة الامتزاج ، والتى يزداد فيها الامتزاج بزيادة درجة الحرارة ، هو محلول الفينول فى الماء . ويمكن تمثيل منحنى الإذابة لهذا المحلول بالرسم البيانى الموضح فى شكل (5 - 6) . وعند رسم العلاقة بين تركيب المحلول ودرجة الحرارة ، نحصل على منحنى ذات درجة حرارة حرجة عليا ، كما هو واضح بالشكل (5 - 6) ، وهذا الشكل يوضح الإذابة المتبادلة لكل من الماء والفينول ؛ حيث يمثل الجزء (AB) من المنحنى إذابة الفينول فى الماء عند درجات الحرارة المختلفة ، وبارتفاع درجة الحرارة نلاحظ زيادة الإذابة . وبالمثل .. فإن الجزء .(CB)0 من المنحنى يمثل إذابة الماء فى الفينول عند درجات الحرارة المختلفة .



شكل (5 - 6) : محاليل محدودة الامتزاج ذات نهاية عظمى

وعند درجة حرارة معينة ولتكن 40°C ، نجد أن النقطة (X) على المنحنى تمثل محلول الفينول فى الماء ، بينما تمثل النقطة (Y) محلول الماء فى الفينول ؛ أى إن النقطتين X , Y تمثلان محلولين ، كل منهما تام الامتزاج ومتجانس . وداخل المنحنى سوف يكون هناك محلول غير متجانس ، مكون من طبقتين إحداهما فينول فى الماء والأخرى ماء فى فينول . أما خارج المنحنى (على يسار X وعلى يمين Y) فنجد أن المحلول متجانس ، ويتكون من طبقة واحدة ؛ ولذلك فإن المنحنى (ABC) يمثل حدوداً بين شروط التجانس وعدم التجانس بالنسبة لنظام (الفينول – الماء) .

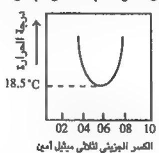
وكما هو واضح على المنحنى ، فإن النقطة (B) على المنحنى تمثل نهاية عظمى (66.5°C) ، وتسمى بالدرجة الحرجة لإذابة الفينول فى الماء ، وعند رفع درجة حرارة المحلو أعلى من (66.5°C) ، يصبح الفينول والماء تامى الامتزاج بجميع النسب .

2 – محاليل ذات نهاية صغرى

وفى هذا النوع من المحاليل ، نجد أن الامتزاج بين السائلين – محدودى الامتزاج– يزداد بخفض درجة الحرارة ، حتى نصل إلى درجة حرارة صغرى ، يصبح تحتها السائلان ممتزجين امتزاجاً تاماً، وبأى نسب ، وتعرف درجة الحرارة هذه بالدرجة الحرجة الصغرى .

ومن أمثلة هذه المحاليل ، محلول ثلاثى ميثيل أمين مع الماء . وعند رسم العلاقة بين تركيب المحلول ودرجة الحرارة، نحصل على منحنى ذى نهاية صغرى (شكل 5-7)؛ حيث إنه بخفض درجة الحرارة يزداد الامتزاج بين السائلين ؛ حتى نصل إلى هذه الدرجة التى يصبح تحتها السائلان ممتزجين امتزاجاً تاماً ، وبأى نسب (النقطة B) .

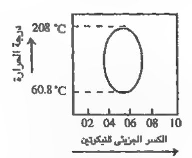
وكما أوضحنا سابقاً ، فإن أى نقطة داخل المنحنى (ABC) تمثل محلولاً غير متجانس ، يتكون من طبقتين ، بينما أى نقطة خارج المنحنى تمثل محلولاً متجانساً من طبقة واحدة .



شكل (5-7) : محاليل محدودة الامتزاج ذات نهاية صغرى

3 – محاليل ذات نهايتين صغرى وعظمى

ومن أمثلة هذه الأنظمة ، نظام (نيكوتين – ماء) حيث يلاحظ زيادة الإذابة بانخفاض درجة الحرارة ؛ حتى نحصل على درجة حرارة صغرى . كما أنه يمكن الحصول على درجة حرارة عظمى ، وبالتالى نحصل على منحنى مغلق كما هو موضح بالشكل (5 - 8) ، فى حالة نظام (نيكوتين – ماء) . ويلاحظ أن خارج هذا المنحنى نحصل على محاليل متجانسة وممتزجة تمامًا ، بينما داخل المنحنى نحصل على محاليل غير متجانسة . ودرجة حرارة المحلول الحرجة العظمى هى 208°C ، أما درجة حرارة المحلول الحرجة الصغرى فهى 60.8°C عند تركيب حرج لكلتا الدرجتين، يساوى 32% بالوزن نيكوتين .



شكل (5-8) : محاليل محدودة الامتزاج ذات نهايتى عظمى وصغرى

تأثير المواد الغريبة (الشوائب) على درجة الحرارة الحرجة للمحلول

للشوائب تأثير ملحوظ على درجة الحرارة الحرجة للمحلول ؛ خاصة إذا كانت المواد الشائبة تذوب فى أحد السائلين ، حيث يلاحظ أن درجة الحرارة الحرجة للمحلول تزداد بدرجة ملحوظة . وعلى سبيل المثال ، فإنه عند إضافة تركيز قدره (0.1 M) من النفثالين إلى لتر من الماء ، ترتفع درجة حرارة النظام (فينول – ماء) بمقدار (20°C) .

وتعزى هذه الزيادة إلى تأثير ، يشابه تأثير إضافة إلكتروليت إلى محلول مادة عضوية فى الماء ، والذى يعرف بتأثير نزع الماء (Salting out of water) .

أما إذا كانت المادة المضافة تذوب فى كل من السائلين ، فإن درجة حرارة المحلول الحرجة ، سوف تنخفض نتيجة ما يعرف بتأثير النزع السالب (negative salting out effect) . ويمكن ملاحظة ذلك التأثيرعند إضافة حمض السكسينيك (Succinic acid) إلى نظام (فينول – ماء) .

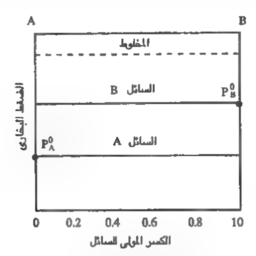
ولقد وجد أن درجة حرارة المحلول الحرجة تتأثر وتتغير مباشرة بتغير كمية الشوائب الموجودة أو المضافة .

وهكذا ، نجد أن درجة حرارة المحلول الحرجة حساسة بدرجة ملحوظة للشوائب؛ لدرجة أن تلك الظاهرة يمكن الاستفادة منها فى اختبار نقاء مادة ما .

ثالثاً : السوائل عديمة الامتزاج Immiscible Liquids .

تعرف السوائل عديمة الامتزاج بأنها السوائل التى لا تمتزج ببعضها البعض ، أو أن قابلية إذابة كل من السائلين فى الآخر صغيرة جداً جداً ، ولذلك فإنها – أى هذه السوائل – تبقى منفصلة فى طبقتين ، عندما يوضع أحدهما على الآخر ، مثال ذلك : النيتروبنزين والماء ، والزئبق والكحول ، ويتصرف كل سائل مستقلاً عن الآخر ، وبذلك فإن خواص كل سائل سوف تبقى دون أن تتأثر بوجود الآخر . فعند تبريد مخلوط السائلين عديمى الامتزاج .. فإن كلاً منهما يتجمد عند درجة تجمده ، وإذا بدأنا فى تسخين المخلوط فإنه يبدأ فى الغليان ، عندما يكون الضغط الكلى (أى مجموع الضغوط البخارية للسائلين كما لو كان كل سائل على انفراد) يساوى الضغط الجوى .

ويوضح شكل (5 - 9) منحنى (ضغط البخار – التركيب) لسائلين (A , B) عديمى الامتزاج ، ويتضح لنا من الشكل أن الضغط البخارى لمخلوط من سائلين عديمى الامتزاج لايعتمد على نسبة كل منهما فى



شكل (5-9) : منحنى (ضغط البخار – التركيب) لسائلين عديمى الامتزاج .

المخلوط ، وأن الضغط البخارى لخليط سائلين عديمى الامتزاج ، سوف يكون مجموع الضغطين البخاريين للمكونين النقيين ، عند درجة حرارة التجربة .

فإذا كان P_A° ، P_B° هما الضغطان البخاريان الجزئيان للمكونين النقيين عديمى الامتزاج مع بعضهما A , B ، فإن الضغط البخارى الكلى لخليط منهما "P" ، يتحدد بالعلاقة :

$$P = P_A^{\circ} + P_B^{\circ} \qquad ....(39)$$

وعند تقطير السوائل عديمة الامتزاج ، فإن مخلوط السائلين يغلى عندما يكون الضغط الكلى لبخار الخليط يساوى الضغط الجوى . وحيث إن الضغط الكلى يساوى مجموع الضغوط البخارية للسائلين ، كما لو كان كل منهما على انفراد (بمفرده) ، فإن نقطة غليان المخلوط توجد أسفل نقطة غليان أى من السائلين . ونظراً لأن الضغط البخارى الكلى لا يعتمد على النسبة بين كمية كل منهما فى المخلوط ، فإن درجة الغليان وتركيب البخار والقطير ستبقى ثابتة ، طالما أن كلاً من السائلين متواجد بالمخلوط .

وبمجرد إزاحة المكون الأكثر تطايراً بعيداً بالغليان ، فإن درجة الغليان سوف ترتفع ، بحيث تصل إلى تلك الخاصة بالمكون الأقل تطايراً . وقد أمكن الاستفادة من تلك الخواص فى عمليات التقطير البخارى (Steam distillation) فى فصل السوائل العضوية عديمة الامتزاج بالماء . وفى هذه الحالة ، فإن خليط السائل العضوى والماء قد يغلى عند نقطة غليان أقل بكثير من نقطة غليان السائل العضوى . مثال ذلك ، أن درجة غليان النيتروبنزين النقى هى (211°C) ، بينما نجد أن مخلوط النيتروبنزين والماء يغلى عند (99°C) ، وهى درجة أقل من درجة غليان الماء النقى (100°C) .

وبفرض أن الكسر المولى للمكونين B , A فى الصنف البخارى هما : X_B , X_A ، وأن $P^{\bullet}_B$, $P^{\bullet}_A$ هما ضغطان الجزئيين عند درجة الغليان T ، فإنه طبقاً لقانون راولت ، فإن :

$$P^{\bullet}_A = X_A\, P \quad , \quad P^{\bullet}_B = X_B\, P \qquad \text{..... (40)}$$

حيث P هى الضغط الكلى للسائلين .

$$\frac{P^{\bullet}_A}{P^{\bullet}_B} = \frac{X_A}{X_B} \qquad \text{..... (41)}$$

وحيث إن الكسر المولى (الجزيئى) يمكن التعبير عنه للمكونين كما يلى :

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \qquad \text{..... (42)}$$

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \qquad \text{..... (43)}$$

حيث n_A , n_B هى أعداد مولات B , A فى الطور البخارى على الترتيب . وبالتعويض عن قيم X_A , X_B فى المعادلة (41) ، نحصل على :

$$\frac{P^{\bullet}_A}{P^{\bullet}_B} = \frac{\dfrac{n_A}{n_A + n_B}}{\dfrac{n_B}{n_A + n_B}} = \frac{n_A}{n_B} \qquad \text{.... (44)}$$

ولكن

$$n_A = \frac{W_A}{M_A} \quad \& \quad n_B = \frac{W_B}{M_B}$$

حيث : W_A , W_B : هما الوزن بالجرام للمادتين B , A على الترتيب ، M_A , M_B : هما الوزن الجزيئى للمادتين B , A على الترتيب .

$$\therefore \frac{P^{\bullet}_A}{P^{\bullet}_B} = \frac{W_A / M_A}{W_B / M_B} \qquad \text{.... (45)}$$

$$\frac{P^{\bullet}_A}{P^{\bullet}_B} = \frac{W_A \,.\, M_B}{W_B \,.\, M_A} \qquad \text{.... (46)}$$

أو

$$\boxed{\frac{W_A}{W_B} = \frac{P^{\bullet}_A \,.\, M_A}{P^{\bullet}_B \,.\, M_B}} \qquad \text{.... (47)}$$

وبذلك ، فإن كتلتى التقطيرين تعتمدان على الأوزان الجزيئية ، والضغوط البخارية للمكونين النقيين . ويمكن تطبيق العلاقة الأخيرة على عمليات تقطير السوائل بالبخار .

وتعد عملية التقطير بالبخار مفيدة للغاية ، وغالباً ما تطبق بالنسبة للسـوائل عديمة الامـتزاج ، والتى إما أن تكون لها نقطة غليان عالية ، أو أنها تتحلل قبل الوصول إلى نقاط غليانها العادية . ولابد للسائل الذى يجرى تقطيره أن يكون عالى التطاير نسبياً ، قرب نقطة غليان الماء .

تقطير سائلين عديمي الامتزاج

ندرس عملية تنقية الأيودوبنزين (درجة غليانه 180°C) . فعـندما يسـخن الأيودوبنزين مع الماء الذى لا يمتزج معه ، وذلك بإمرار بخار ماء خلاله ، فإنه سوف يغلى عند نقطة أدنى من نقطة غليان الماء . ويحدث التقطير عند درجة حرارة (98°C)، حيث إن :

$$P_{H_2O} = 712 \text{ mm Hg} \quad , \quad P_{iodobenzene} = 48 \text{ mm Hg} .$$
$$M_{H_2O} = 18 \qquad M_{iodebenzene} = 204$$

وبالتعويض فى العلاقة :

$$\frac{W_{iodo}}{W_{H_2O}} = \frac{P^{\circ}_{iodo} \times M_{iodo}}{P^{\circ}_{H_2O} \times M_{H_2O}} \qquad \dots (48)$$

$$\frac{W_{iodo}}{W_{H_2O}} = \frac{48 \times 204}{712 \times 18} = \frac{7}{9}$$

وعلى ذلك ، فإننا نحصل على تقطير قدره (16 gm) منها (7 gm) من مادة الأيودوبنزين . وعلى الرغم من أن الضغط البخارى للأيودوبنزين أقل بكثير ، إلا أن وزنه الجزيئى العالى (204 gm / mol) سوف يقوم بعملية التعويض فى المعادلة السابقة ؛ بحيث نحصل على منتج عالٍ منه .

ويستخدم الماء أساساً كحامل للأبخرة فى عملية التقطير ؛ لسهولة الحصول عليه، وبسبب نقطة غليانه المنخفضة نسبياً إلى حدٍّ ما ، وكذلك وزنه الجزيئى المنخفض (18).

مـــثال (8) :

خليط من الكينولين والماء ، يغلى عند درجة حرارة (98.9°C) عند ضغط (740 mm Hg) ، فـإذا كان القطير يحتوى على $\left(7.79 \times 10^{-2} \text{ Kgm}\right)$ من الكينولين ، و(1 Kgm) من الماء .

احسب الوزن الجزيئى للكينولين ، علماً بأن الضغط البخارى للكينولين هو (7.96 mm Hg) عند درجة الحرارة نفسها (98.9°C) .

الحـــــل:

$$W_{Kinol} = 7.79 \times 10^{-2} \times 10^{3} \text{ gm} \quad , \quad W_{H_2O} = 1000 \text{ gm}$$
$$P^{\circ}_{Kinol} = 7.96 \text{ mm Hg} \quad , \quad P_{total} = 740 \text{ mm Hg}$$
$$P^{\circ}_{H_2O} = P_{total} - P^{\circ}_{Kinol} = 740.00 - 7.96 = 732.04$$
$$P^{\circ}_{H_2O} = 732.04 \quad , \quad M_{H_2O} = 18 \quad , \quad M_{Kinol} = ?$$

وبالتعويض في المعادلة :

$$\frac{W_{Kinol}}{W_{H_2O}} = \frac{P^{\circ}_{Kinol} \times M_{Kinol}}{P^{\circ}_{H_2O} \times M_{H_2O}}$$

$$M_{Kinol} = \frac{W_{Kinol} \times M_{H_2O} \times P^{\circ}_{H_2O}}{W_{H_2O} \times P^{\circ}_{Kinol}}$$

$$M_{Kinol} = \frac{7.79 \times 10^{-2} \times 10^{3} \times 18 \times 732.04}{1000 \times 7.96}$$

$$M_{Kinol} = 128.95$$

$$M_{Kinol} = 129 \text{ gm / mol .}$$

محاليل المواد الصلبة في السوائل

تذوب المواد الصلبة (الجامدة) فى السوائل بدرجات متفاوتة تعتمد على نوع السائل (المذيب) وكذلك على طبيعة المذاب . فقد تذوب مادة تماماً فى سائل ما ، بينما لا تذوب مادة أخرى فى السائل نفسه (أو تكون شحيحة الإذابة) .

وكما ذكرنا من قبل ، فإن المحلول المخفف هو ذلك المحلول الذى يقبل إذابة مزيد من المادة المذابة (الصلبة) . وبزيادة كمية المادة المذابة فى المحلول يزداد تركيز المحلول؛ حتى نصل إلى الدرجة التى لا يقبل عندها المحلول إذابة مزيد من المذاب ، ولو بكميات صغيرة جداً . ويعرف المحلول فى هذه الحالة بأنه المحلول المشبع .

ويتأثر درجة التشبع بدرجة الحرارة ، ففى أغلب الأحيان ، نجد أنه كلما زادت درجة الحرارة فإن تركيز التشبع يزداد . وعند تبريد المحلول المشبع الرائق الذى لايحتوى على أية آثار من المادة الجامدة ، فإن الزيادة من المادة الذائبة عند هذه الدرجة الجديدة من الحرارة قد لا تترسب ، ويقال عندئذ إن هذا المحلول أصبح «فوق مشبع» . ويمكن تفسير ظاهرة فوق التشبع ، بافتراض أن بعض البلورات المتناهية فى الصغر – والتى تكون عادة هى أول ما يترسب من المادة الصلبة – قد تكون نسبة ذوبانها أعلى ، وعلى هذا تتعطل عملية تكوين البلورات الكبيرة ويتأخر ترسيب المادة .

وعند إضافة بلورة واحدة من المادة المذابة إلى ذلك المحلول (فوق المشبع) تبدأ عملية التبلور والترسيب فى الحدوث ، وتترسب الزيادة من المادة المذابة فى الحال ؛ حتى يصل المحلول إلى درجة التشبع فقط ، عند الظروف العادية من درجة الحرارة (درجة حرارة الغرفة) .

كذلك تعتمد درجة إذابة المادة الصلبة على طبيعة المادة المذابة نفسها ؛ فالمواد الأيونية (ذات الرباط الأيونى) تذوب ، ويصاحب ذوبانها (تفككها) إلى أيوناتها فى المحلول. مثال ذلك ، عند إذابة مادة كلوريد الصوديوم (ملح الطعام) ، $NaCl$ ، ذى الرباط الأيونى فى سائل مثل الماء فإنه يذوب ، وفى الوقت نفسه يتفكك إلى أيوناته ، وهى أيون الصوديوم (Na^+) ، وأيون الكلوريد (Cl^-) . وتسمى مثل هذه المواد بالإلكتروليتات . بينما يطلق على المواد ، التى تذوب دون أن تتفكك فى محاليلها – مثل السكر – اسم المواد غير الإلكتروليتية (لا إلكتر يتات) .

وتتميز الإلكتروليتات بقدرة محاليلها على توصيل التيار الكهربى ؛ نتيجة حركة الأيونات الناتجة عند تفكك جزيئاتها ، بينما لا توصل محاليل المواد غير الإلكتروليتية التيار الكهربى ؛ نتيجة عدم وجود أيونات تتحرك وتنقل الكهربية .

العوامل التى تؤثر على إذابة المواد الصلبة فى السوائل

تعتمد إذابة مادة صلبة فى سائل على عدة عوامل ، أهمها :

1 – طبيعة كل من المذيب والمذاب .

2 – درجة الحرارة .

1 – طبيعة كل من المذيب والمذاب

أ – طبيعة المذيب (السائل)

عند إذابة مادة صلبة (أيونية مثلاً) فى مذيب قطبى ، فإن درجة إذابتها فى ذلك المذيب القطبى تكون أكبر من درجة إذابتها فى مذيب غير قطبى . فمثلاً : عند درجة حرارة الغرفة ، تكون إذابة مادة كلوريد الصوديوم ، NaCl ، فى الماء هى (311gm) لكل لتر من المحلول، بينما تكون إذابتها فى الجازولين هى (0.00) . وكذلك ، فإنه كلما كان المذيب أكثر قطبية ، كانت إذابة المواد الصلبة الأيونية أكبر. فعند درجة حرارة الغرفة – مثلاً – تكون إذابة (NaCl) فى الكحول الإيثيلى هى (0.51gm) لكل لتر من المحلول ، وهى أقل بكثير من إذابة (NaCl) فى الماء ، والتى تصل إلى (311gm) لكل لتر من المحلول . ويعزى الفرق إلى القطبية الأدنى لجزئ الكحول الإيثيلى ؛ مما ينتج عنه تجاذبات أدنى بالنسبة للأيونات .

ب – طبيعة المذاب

تختلف درجة إذابة المادة الصلبة فى سائل حسب نوعية تلك المادة : فالمواد الأيونية (الإلكتروليتات) تذوب فى السوائل بدرجة أكبر منها فى حالة المواد غير الأيونية (غير الإلكتروليتات) ، فعند درجة حرارة الغرفة ، فإن كمية السكروز (غير إلكتروليت) التى يمكن إذابتها فى الماء هى (311gm) لكل لتر من المحلول. ويعدّ ذلك أكبر من إذابة ، Naci ، (إلكتروليت) بحوالى أربع مرات ، ولكن تعدّ هذه الأرقام مضللة إلى حدٍّ ما ؛ إذ يمكن إدراك عدد الجسيمات المشتركة على نحو أفضل بمقارنة الإذابة المولارية لكل منهما ؛ ففى حالة (NaCl) يكون المحلول المشبع هو (5.3 مول) ، بينما يكون المحلول المشبع بالنسبة للسكر هو (3.8 مول) .

وعلى أساس مولارى .. فإن (NaCl) تكون له إذابة أعلى فى الماء بالمقارنة بالسكروز . وحيث إن التجاذبات فى NaCl الصلب تكون أكبر من تلك الموجودة فى السكروز ، فإن السبب فى إذابة NaClالعالية يقع فى حقيقة أن التفاعلات بين (Cl^- , Na^+) وجزيئات الماء تكون أكبر من التفاعلات بين جزيئات السكر وجزيئات الماء.

وبصفة عامة ، فقد لوحظ أن السوائل القطبية تذيب الإلكتروليتات بسهولة أكثر من غيرها من السوائل غير القطبية . ويمكن تفسير ذلك باعتبار أن القطبية الثنائية لجزيئات السائل القطبى – مثل الماء – تساعد على فصل الأيونات من البللورات .

كذلك ، فإن عملية الذوبان تصبح أكثر سهولة كلما زاد ثابت العزل للسائل المذيب؛ لأن ذلك سوف يساعد على خفض قوة التجاذب بين كل من الأنيونات والكاتيونات . وتعد جزيئات الماء من أفضل الأمثلة فى

هذا المجال ، فهى جزيئات قطـبية تمثل عادة بالرمز :

$$(\delta^-)\ O \begin{matrix} \diagup H(\delta +) \\ \diagdown H(\delta +) \end{matrix}$$

وثابت عزل الماء مرتفع بما فيه الكفاية ؛ ليمنع تجاذب الأنيونات والكاتيونات ، ولهذا، يعدّ الماء من أفضل المذيبات لعدد كبير من المواد الصلبة .

2 - درجة الحرارة

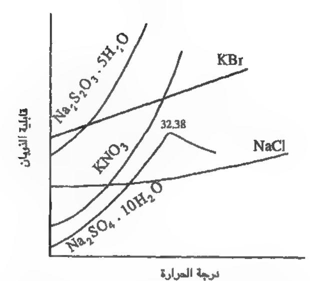
درجة إذابة المادة الصلبة في المحلول تمثل أقصى تركيز من الممكن الحصولُ عليه؛ فنجد مثلاً : أن إذابة ملح الطعـام (NaCl) فى الماء عند 20°C هى 36 جم من ملح لطعـام فى 100 جم من الماء ، وعند إضافة 40 جم من NaCl إلى 100 جم من الماء ، فإنه تبقى أربعة جرامات من Nacl غير ذائبة ؛ أى إن المحلول يحتوى على 4 جم فائضة من ملح الطعام ، وهذا المحلول يعتبر مشبعاً بمادة كلوريد الصوديوم .

وتتأثر إذابة المواد الصلبة بالتغير فى درجة الحرارة . ويوضح شكل (5 - 10) تأثير درجة الحرارة على إذابة بعض المواد الصلبة فى الماء . ويلاحظ من هذا الشكل أن الإذابة – بصـفة عامـة – تزداد كلما زادت درجة الحرارة ، مثال ذلك : السكر ، ونيـترات الأمونيا (NH_4OH) ، وهيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) .

وكما هو معروف ، فإن عملية إذابة المادة الصلبة فى سائل تتضمن تفتيت المادة المذابة إلى جزيئات ، وتوزيعها فى حالة شبه غازية فى خلال المذيب ، ولذلك ، فإنه من المتوقع أن يكون هناك احتياج إلى قدر من الطاقة ، يكافئ مجموع حرارتى الانصهار والتبخير . وإذا لم يتوفر مصدر للحرارة من خارج المحلول ، فإنه من المتوقع أن تنخفض درجة حرارة المحلول ؛ نتيجة لإذابة المادة (لاحظ إذابة ملح كلوريد الأمونيوم فى الماء، فإنه يصاحبه انخفاض محسوس فى درجة الحرارة) .

ويفسر ذلك : بأن أغلب المواد الصلبة تمتص قدراً من الحرارة عند إذابتها ، ولذلك تزداد قابليتها للإذابة عند رفع درجة الحرارة/ أما إذا كانت المادة الصلبة تطلق بعض الحرارة عن إذابتها ؛ أى إن عملية الإذابة طاردة للحرارة ، مثل : ذوبان مادة هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) فى الماء (يصاحب عملية الإذابة ارتفاع فى درجة حرارة المحلول) ، فإن قابليتها للإذابة تقل برفع درجة الحرارة . ومن أمثلة ذلك : مادة كـبريتـات الصـوديوم $[Na_2SO_4\ ,\ 10\ H_2O]$ ، فهى تذوب أولاً فى المـاء بارتفـاع درجة الحرارة ، حتى تصل إلى درجة 32.38°C ، ثم تبدأ قابليتها للإذابة تقل بعد ذلك بزيادة درجة الحرارة .

وعندما تذوب المادة دون أن تمتص حرارة أو تطلقها ، كما فى حالة كلوريد الصوديوم فى الماء ، فإن قابلية الإذابة لا تتأثر تقريباً بارتفاع درجة الحرارة ، كما هو واضح من الشكل (5 - 11) .



شكل (5-10) : تأثير درجة الحرارة على إذابة بعض المواد الصلبة .

ويوضح الجدول (5 - 3) إذابة بعض المواد الصلبة فى الماء وتأثير درجة الحرارة عليها .

جدول (5 - 3) : تغير إذابة بعض المواد الصلبة بزيادة درجة الحرارة .

المـــادة	0°	10°	20°	30°	40°	50°
$CH_3COO\,Ag$	7.2	8.8	10.4	12.1	14.1	16.4
$Ag\,NO_3$	1220.0	1700.0	2220.0	3000.0	3760.0	4550.0
KCl	276.0	310.0	340.0	370.0	400.0	426.0
Na Cl	357.0	358.0	360.0	363.0	366.0	370.0
$Li_2\,CO_3$	15.4	14.3	13.3	12.5	11.7	10.8

ويرتبط التغير فى الإذابة بتغير درجة الحرارة ، ارتباطاً وثيقاً بحرارة إذابة المادة. وتعرف حرارة الإذابة بأنها الحرارة المنبعثة ، عندما يذوب مذاب ليكون المحلول المشبع، ويمكن كتابتها بأنها الحرارة التى تصاحب العملية التالية :

$$\text{Solute + Solvent} \longrightarrow \text{Saturated Solution + Heat}$$

ويمكن لحرارة الإذابة أن تكون كمية موجبة ، وحينئذ تكون قد أعطت حرارة للوسط المحيط ، كذلك ، يمكن أن تكون كمية سالبة ، وحينئذ تكون قد امتصت حرارة من الوسط المحيط . وتكون حرارة الإذابة مرتبطة بالتغير فى المحتوى الحرارى للنظام ، وهى تساوى (ΔH -) بالنسبة لعملية الإذابة . وتنشأ

الإشارة السالبة ؛ نظراً لأنه -مثلاً- عندما تنطلق حرارة للوسط المحيط ، فإن المحتوى الحرارى المحلول يجب أن ينقص .

وفى حالة كربونات الليثيوم ، تكون حرارة الإذابة موجبة ؛ إذ تبعث حرارة ، وتظهر عادة على هيئة ارتفاع فى درجة حرارة المحلول . وبالنسبة لنترات الفضة ، تكون حرارة الذوبان سالبة .

ويمكننا أن نكتب ما يلى للعملية الأخيرة :

$$AgNO_{3(s)} + H_2O \longrightarrow Solution - Heat \quad .... (49)$$

$$Heat + AgNO_{3(s)} + H_2O \longrightarrow Solution \quad .... (50)$$

وعند إذابة أجسام صلبة فى الماء ، فإن حرارة الإذابة تعتمد على عمليتين تحدثان، وهما :

العملية الأولى :

ويتم فيها تكسير الهيكل البللورى والتركيب الصلب للمادة ، وغالباً ما تكون هذه العملية ماصة للحرارة.

العملية الثانية :

ويتم فيها إماهة الأيونات والجسيمات الدقيقة الناتجة عن تفكيك المادة الصلبة وتفتيتها ، وعادة ما تكون هذه العملية طاردة للحرارة .

ويحدد مجموع العمليتين السابقتين ما إذا كانت عملية الذوبان ماصة للحرارة أو طاردة للحرارة. كذلك ، فإن حرارة الإذابة تعتمد على المقدار النسبى للطاقتين :

الطاقة اللازمة لكسر التركيب الصلب ، والطاقة المتحررة عند إماهة الجسيمات . فإذا لزمت حرارة لكسر البللورة أكبر من تلك المتحررة عند تعامل المذاب مع جسيمات المذيب، فإن حرارة سوف تمتص (تفاعل ماص للحرارة ، حرارة إذابة سالبة ، ΔH موجبة) . وبالعكس ، إذا لزمت حرارة لكسر بللورة المذاب أقل من المتحررة ، عندما تتعامل جسيمات المذاب الناتجة مع مذيب ، فإن حرارة سوف تنبعث (إذابة طاردة للحرارة ، حرارة إذابة موجبة ، ΔH سالبة) .

أسئلة ومسائل عامة

1 – عرِّف المحلول ، مع ذكر أنواعه المختلفة .

2 – ما الكسر الجزيئى لغاز فى محلول غازى ؟

3 – عرِّف كلاً مما يأتى :

* العيارية .
* المولارية .
* المولالية .

4 - اشرح العوامل التى تؤثر على إذابة الغازات فى السوائل .

5 - عرِّف المحاليل المثالية ، ثم اذكر صفاتها .

6 - ارسم مخطط (ضغط البخار – التركيب) للمحلول المثالى ، مع ذكر البيانات عليه.

7 - تكلم عن الحيود فى المحاليل تامة الامتزاج ، مبيناً أسباب حدوثه مع ذكر أمثلة .

8 - تكلم عن السوائل محدودة الامتزاج ، موضحاً أثر الحرارة عليها .

9 - اشرح العوامل التى تؤثر على إذابة المواد الصلبة فى السوائل .

10 – الماء النقى يغلى عند $100°C$ ، فما درجة الحرارة المتوقع أن يغلى عندها الماء المذاب فيه كمية من ملح الطعام ؟

الفصل السادس

الخواص المترابطة للمحاليل المخففة

- الخواص المجمعة للمحاليل المخففة:

(1) الانخفاض في الضغط البخاري.

(2) الارتفاع في نقطة الغليان.

(3) الانخفاض في نقطة التجمد.

(4) الخاصية الأسموزية (الضغط الأسموزي) .

- معامل فانت هوف.
- العلاقة بين معامل فانت هوف «i» ، ودرجة تفكك الإلكتروليت «α»

الخواص المجمعة (المترابطة) :

يقصد بالخواص المجمعة (أو المترابطة) تلك الخواص التى تعتمد على تركيز المواد ؛ أى التى تعتمد على عدد الجسيمات (الجزيئات أو الأيونات) الذائبة فى المحلول، ولا تعتمد على طبيعة أو نوع المادة المذابة[1] وهذه الخواص هى : الانخفاض فى الضغط البخارى ، والارتفاع فى نقطة الغليان ، والانخفاض فى نقطة التجمد ، والضغط الأسموزى للمحلول .

ومعنى ذلك ، فإنه عند إذابة تركيز معين (0.1M) من الجلوكوز أو التركيز نفسه (0.1M) من السكروز فى الكمية نفسها من الماء ، فإنه يحدث التغير نفسه فى خواص المحلول الناتج ؛ حيث ينخفض الضغط البخارى للمحلول ، وترتفع درجة غليانه، وتنخفض درجة تجمده بالمقدار نفسه فى الحالتين ؛ أى إن خواص المحلول تعتمد فقط على تركيز المادة المذابة ولا تعتمد على نوع المادة المذابة.

ويجب مراعاة أنه فى حالة ذوبان المواد الإلكتروليتية فإن التغير فى الخواص سوف يعتمد على عدد الأيونات الموجودة فى المحلول . وعلى سبيل المثال : عند إذابة (0.1M) من ملح كلوريد الصوديوم (NaCl) فى الماء ، فإن التغير فى الخواص المجمعة سوف يكون ضعف ما يحدث فى حالة ذوبان مادة غير إلكتروليتية، مثل : الجلوكوز أو السكروز ، لها التركيز نفسه . والسبب فى ذلك أن كلاً من أيونى (Na^+ و Cl^-) سوف يعمل على إحداث تغير فى الخواص المجمعة كجزئ مادة غير أيونية ؛ أى إن تأثير جزئ واحد من كلوريد الصوديوم الأيونى يعادل ضعف ما يحدثه جزئ غير إلكتروليتى من تغير .

ومن المعروف أن ضغط بخار السائل ينشأ عن تحول بعض جزيئات السائل – من الطبقة السطحية – إلى الحالة الغازية وانطلاقها أعلى سطح السائل . وعند إذابة مادة صلبة غير متطايرة ، مثل : السكر فى هذا السائل ، فإن بعض جزيئات السكر تشغل مكاناً من سطح السائل ، أى إنه تم إحلال بعض جزيئات السائل فى الطبقة السطحية ببعض جزيئات السكر (المذاب).

ونتيجة لذلك الإحلال يقل عدد جزيئات السائل التى تتمكن من الهروب والتحول إلى الحالة الغازية ، ويتبع ذلك انخفاض فى الضغط البخارى ؛ أى إن المحلول عند درجة حرارة معينة له ضغط بخارى أقل منه للمذيب النقى ، فإنه يلزم درجة حرارة أعلى ليصل المحلول إلى درجة غليانه العادية ؛ حيث يصبح عندها الضغط البخارى للمحلول مساوياً للضغط الجوى . ولذلك ، فإن الارتفاع فى درجة غليان المحلول عن المذيب النقى (السائل) يعدّ نتيجة مباشرة للانخفاض فى الضغط البخارى للمذيب بواسطة المذاب . وهذه الخواص يمكن الاستفادة منها فى تعيين الوزن الجزيئى للمواد الذائبة .

وسوف نناقش فيما يلى الخواص المجمعة لمحاليل المواد غير الإلكتروليتية .

---

(1) الخواص الأخرى ، مثل : اللون ، الرائحة و[H^+] ، تعتمد على طبيعة المادة المذابة ، ولذلك لاتعتبر خواص مجمعة .

1 – الانخفاض في الضغط البخاري

عند إذابة مادة صلبة غير متطايرة (مثل : السكر) في سائل نقى (مذيب) ، فإن الضغط البخارى المحلول سوف يصبح أقل منه للسائل النقى . وكلما زادت كمية المادة المذابة ، زاد الانخفاض الحادث فى الضغط البخارى للمحلول .

فإذا كان لدينا محلول مخفف مكون من مادة صلبة غير متطايرة (B) ذائبة فى سائل نقى (A) ، فإن الضغط البخارى للسائل النقى نرمز له بالرمز (P^0) ، والضغط البخارى للسائل فى المحلول نرمز له (P) . كذلك فإن الكسر الجزيئى للمذيب يكون (X_1) ، بينما الكسر الجزيئى للمذاب هو (X_2) .

وبتطبيق قانون راؤلت على هذا المحلول ، حيث إن الانخفاض النسبى فى الضغط البخارى للمذيب يساوى الكسر الجزيئى المذاب ، يمكن كتابة العلاقة التالية :

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = X_2 \qquad \text{.................. (1)}$$

(من ذلك يتضح أن الانخفاض فى الضغط البخارى لمذيب نقى يعتمد فقط على التركيز، ولا يعتمد على طبيعة المادة) .

ولكن ، ومن تعريف الكسر الجزيئى ، فإن :

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \qquad \text{................. (2)}$$

حيث n_1 وn_2 هما عددا جزيئات المذيب والمذاب على الترتيب .

ويمكن صياغة العلاقة السابقة على النحو التالى :

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \qquad \text{................. (3)}$$

وفى حالة المحاليل المخففة يمكن إهمال "n_2" بالنسبة إلى "n_1" ، وبهذا تصبح هذه العلاقة كما يلى :

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{n_2}{n_1} \qquad \text{................. (4)}$$

ويمكن حساب "n" بدلالة وزن المادة بالجرام (w) ، ووزنها الجزيئى (M) ، طبقا للمعادلة التالية :

$$n = \frac{W}{M} \qquad \text{................. (5)}$$

وبناءً على ذلك ، فإن :

$$n_1 = \frac{W_1}{M_1} \qquad \text{و} \qquad n_2 = \frac{W_2}{M_2}$$

وبالتعويض عن قيم n_1 ، n_2 :

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{W_2}{M_2} \div \frac{W_1}{M_1} \qquad .... (6)$$

$$\therefore \quad \frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{W_2}{M_2} \times \frac{M_1}{W_1} \qquad .... (7)$$

حيث : M_1 و M_2 هما الوزن الجزيئى للمذيب والمذاب على الترتيب .

و W_1 و W_2 هما الوزن بالجرام للمذيب والمذاب على الترتيب .

ومن المعادلة السابقة ، يتضح أنه يمكن تعيين الوزن الجزيئى لمادة مجهولة بمعلومية مقدار الانخفاض النسبى فى الضغط البخارى للمذيب ؛ نتيجة إذابة كمية معلومة من المذاب فى كمية معلومة من مذيب معلوم الوزن الجزيئى له .

مثال : (1)

عند إذابة 3.5 جم من مذاب غير متطاير فى 100 جم من الماء ، كانت قيمة الضغط البخارى للمحلول تساوى 31.71 مم ز عند 30°C . احسب الوزن الجزيئى الجرامى للمذاب ، علماً بأن ضغط بخار الماء النقى عند 30°C يساوى 31.82 مم ز .

الحل:

$W_1 = 100$ gm $\qquad M_1 = 18$

$W_2 = 3.5$ gm $\qquad M_2 = ?$

$P = 31.71 \qquad P^0 = 31.82$

وبالتعويض فى المعادلة :

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{W_2}{M_2} \times \frac{M_1}{W_1}$$

$$\frac{31.82 - 31.71}{31.82} = \frac{3.5}{M_2} \times \frac{18}{100}$$

$$\frac{0.11}{31.82} = \frac{3.5}{M_2} \times \frac{18}{100}$$

$$M_2 = \frac{3.5}{0.11} \times \frac{18}{100} \times 31.82 = 182.24$$

$$M_2 \simeq 182$$

مثال : (2)

إذا كان الضغط البخارى للماء النقى هو 25.21 مم ز عند درجة حرارة 26°C. فما الضغط البخارى لمحلول يحتوى على 20 جم من الجلوكوز $(C_6H_{12}O_6)$ فى 70 جم من الماء ؟

الحـــــل :

$$W_1 = 70 \text{ gm}$$
$$W_2 = 20 \text{ gm}$$
$$M_1 = M_{H_2O} = 2 \times 1 + 16 = 2 + 16 = 18$$
$$M_2 = M_{C_6H_{12}O_6} = 6 \times 12 + 12 \times 1 + 6 \times 16$$
$$= 72 + 12 + 96 = 180$$

$P^0 = 25.21$ mm Hg و $P = ?$

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{W_2}{M_2} \times \frac{M_1}{W_1}$$
$$P^0 - P = \frac{W_2}{M_2} \times \frac{M_1}{W_1} \times P^0$$
$$P^0 - P = \frac{20}{180} \times \frac{18}{70} \times 25.21$$
$$P^0 - P = 0.72$$
$$P = P^0 - 0.72$$
$$P = 25.21 - 0.72$$
$$P = 24.49 \text{ mm Hg}$$

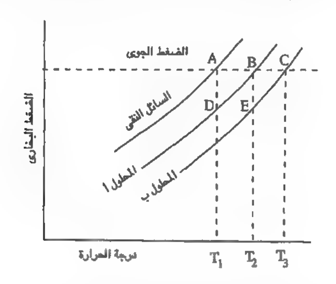
2 – الارتفاع في نقطة الغليان

إذا ضبطنا الضغط الواقع فوق سائل ما عند ضغط معين (واحد جوى) ، فإنه فى هذه الحالة يمكن رفع درجة حرارة السائل ؛ حتى يصل إلى درجة يصبح عندها ضغطه البخارى مساوياً للضغط الواقع على السائل . وعند هذه الدرجة يتبخر السائل بحرية تماماً (أى يتحول إلى الحالة الغازية) . وإذا نرى فقاقيع بخار السائل تتكون بداخله ، وتصعد إلى السطح وتهرب فى النهاية على هيئة بخار . وهذه الدرجة تسمى درجة غليان السائل . وتعرف نقطة الغليان لسائل بأنها درجة الحرارة ، التى يصبح عندها الضغط البخارى للسائل مساوياً للضغط الواقع عليه .

فإذا كان الضغط الخارجى هو الضغط الجوى ، فإن نقطة الغليان هى نقطة الغليان المعتادة . أما إذا خفض الضغط الواقع على السائل ، فإن السائل سيغلى عند درجة حرارة منخفضة عن درجة غليانه المعتادة. أما إذا زاد الضغط الواقع على السائل عن الضغط الجوى ، فإن نقطة الغليان سوف ترتفع ، وإذا رسمنا رسماً بيانياً يبين تغير الضغط البخارى لسائل بتغير الضغط الواقع عليه .. فإن الرسم سيبين أيضاً تغيراً فى درجة الغليان للسائل بتغير الضغط الواقع عليه .

وعند إذابة مادة غير متطايرة في مذيب معين ، فإن الضغط البخاري المحلول ينخفض ، ويترتب على ذلك ارتفاع نقطة غليانه ، ويعرف الفرق بين نقطة غليان السائل النقي ودرجة غليان محلوله (Δt_b) بالارتفاع في نقطة الغليان .

وتبين المنحنيات في شكل (6 -1) التغير في الضغط البخاري للسائل النقي ومحاليله بتغير درجة الحرارة . ويلاحظ أن السائل النقي يغلي عند "t_1" ، لأن ضغطه البخاري عندها يصبح مساوياً للضغط الجوي ، بينما يلاحظ أن المحلول (أ) يغلي عند "t_2" وهي أعلى من ""t_1". كما يلاحظ أن المحلول (ب) يغلي عند "t_3" ، وهي أعلى من "t_1" و "t_2" [تركيز المذاب في المحلول (ب) أكبر منه في المحلول (أ)]



شكل (6-1) : التغير في الضغط البخاري للسائل النقي ومحاليله .

ونظراً لأن الفرق في الضغط البخاري بالنسبة للمحاليل المخففة لا يكون كبيراً ، فإنه يمكن اعتبار المنحنيات السابقة وكأنها خطوط متوازية ، وبذلك يصبح :

$$\frac{AD}{AE} = \frac{AB}{AC} \qquad \text{............... (8)}$$

$$\frac{P^0 - P_1}{P_0 - P_2} = \frac{t_0 - t_1}{t_0 - t_2} = \frac{t_1 - t_0}{t_2 - t_0} \qquad \text{............... (9)}$$

$$\frac{(\Delta P)_1}{(\Delta P)_2} = \frac{(\Delta t)_1}{(\Delta t)_2} \qquad \text{............ (10)}$$

$$\frac{\left(\frac{\Delta P}{P^0}\right)_1}{\left(\frac{\Delta P}{P^0}\right)_2} = \frac{(\Delta t)_1}{(\Delta t)_2} \qquad \text{............ (11)}$$

$$\therefore \quad \frac{\Delta P}{P^0} \propto \Delta t \qquad \text{............ (12)}$$

ومن قانون راولت :

$$\frac{\Delta P}{P^0} = X_2 \qquad \text{............ (13)}$$

[حيث X_2 هى الكسر الجزيئى للمذاب فى المحلول (أ)] .

$$\therefore \quad \Delta t \propto X_2 \qquad \text{............ (14)}$$

$$\Delta t = K_b \,.\, X_2 \qquad \text{............ (15)}$$

وهناك علاقة طردية بين الكسر الجزيئى للمذاب (X_2) ، والتركيز المولالى له (m) ، وهو ما يمكن أن يعبر عنه رياضياً :

$$X_2 \propto m \qquad \text{............ (16)}$$

وعلى ذلك ، فإن :

$$\Delta t = K_b \,.\, m \qquad \text{............ (17)}$$

حيث "K_b" ثابت يسمى ثابت ارتفاع درجة الغليان المولالى (أى الارتفاع فى نقطة الغليان لمحلول تركيزه واحد مولال) .

و"m" ترمز إلى المولاليتى للمادة الذائبة فى المحلول ؛ أى إلى عدد المولات فى واحد كيلوجرام من المذيب .

ويمكن كتابة "m" على الصورة التالية :

$$m = \frac{W_2}{M_2} \,.\, \frac{1000}{W_1} \qquad \text{............ (18)}$$

وعلى ذلك ، فإن :

$$\Delta t = K_b \, \frac{W_2}{M_2} \,.\, \frac{1000}{W_1} \qquad \text{............ (19)}$$

حيث : W_1 و W_2 هما الوزن بالجرام للمذيب والمذاب ، على الترتيب .

و M_2 هى الوزن الجزيئى للمذاب .

ومن المعادلة السابقة ، يمكن تعيين الوزن الجزيئى للمذاب (M_2) بمعلومية ثابت الغليان المذيب المستخدم ووزنه بالجرام ، ووزن المذاب بالجرام .

ويوضح الجدول (6-1) ثابت ارتفاع نقطة الغليان لبعض المذيبات شائعة الاستخدام .

جدول (6-1) : ثابت ارتفاع نقطةالغليان لبعض المذيبات شائعة الاستخدام .

ثابت ارتفاع درجة الغليان K_b(°C/m)	درجة الغليان العادية(°C)	رمزه الكيميائى	المذيب
0.512	100.00	H_2O	الماء
2.63	80.15	C_6H_6	البنزين
5.03	76.50	CCl_4	رابع كلوريد الكربون
3.63	60.20	$CHCl_3$	كلوروفورم
1.19	78.40	C_2H_5OH	الإيثانول
0.83	64.70	CH_3OH	الميثانول
1.73	65.50	CH_3COCH_3	أسيتون

مثال : (3)

أذيب (0.3 gm) من مذاب مجهول غير قابل للتطاير فى (30 gm) من رابع كلوريد الكربون ، وكانت نقطة غليان المحلول أعلى بمقدار (0.392°C) من نقطة غليان رابع كلوريد الكربون النقى .

احسب الوزن الجزيئى للمذاب .

[علماً بأن ثابت غليان رابع كلوريد الكربون هو : $K_b = 5.02°C$]

الحل:

$W_1 = 30$ gm $\qquad M_2 = ?$

$W_2 = 0.3$ gm $\qquad K_{b\,(ccl_4)} = 5.02$

$\Delta t = 0.392°C$

$$\Delta t = K_b \cdot \frac{W_2}{W_1} \cdot \frac{1000}{M_2}$$

$$M_2 = K_b \cdot \frac{W_2}{W_1} \cdot \frac{1000}{\Delta t}$$

$$\frac{0.5}{30} \times \frac{1000}{0.392}$$

مـــثال (4) :

أذيبت (5.0 gm) من الجلوكوز $(C_6H_{12}O_6)$ في (72.8 gm) من الماء .

احسب الارتفاع في نقطة غليان المحلول ، علماً بأن ثابت غليان الماء هو 0.512°C .

الحـــل:

72.8 gm و $K_{b(H_2O)} = 0.512°C$

5.0 gm

$$M_{C_6H_{12}O_6} = 6 \times 12 + 12 \times 1 + 6 \times 16$$

$$72 + 12 + 96 = 180$$

$$\frac{W_2}{W_1} \times \frac{1000}{M_2}$$

$$\frac{5.0}{72.8} \times \frac{1000}{180}$$

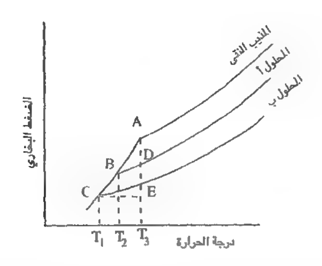
3- الانخفاض في نقطة التجمد

عند إذابة مادة غير متطايرة في مذيب نقي ، فإن نقطة تجمد المحلول ... المذيب النقي ، ويعرف ذلك بالانخفاض في نقطة التجمد (Δt_f) ، ويتناسب ... المذابة .

وتعرف نقطة التجمد لمحلول بأنها درجة الحرارة التي يكون عندها المحلول في ... المتجمد ، حيث يتساوى الضغط البخاري لكل من السائل والصلب.

ويوضح شكل (6 - 2) بعض المنحنيات التي تبين تغير الضغط البخاري مع ... التجمد ، ويتضح من هذه المنحنيات أن الانخفاض في نقطة تجمد محلول ... طردياً مع تركيز المذاب .

ويلاحظ أن السائل النقي يتجمد عند درجة حرارة (t_0) ، بينما ... أقل هي (t_1) ، كما يتجمد المحلول (ب) عند درجة حرارة (t_0) ، وهي أقل ... على تركيز من المذاب أعلى منه في حالة المحلول (أ)] .



شكل (6-2) : تغير الضغط البخاري مع درجة الحرارة عند نقاط التجمد.

ونظراً لأن الفرق في الضغط البخاري بالنسبة للمحاليل المخففة لا يكون كبيراً ، فإنه يمكن اعتبار المنحنيات السابقة ، وكأنها خطوط متوازية ، وحيث إن المثلثين : (AFC) و (AGE) متشابهان ، فإن :

$$\frac{AC}{FC} = \frac{AE}{GE} \qquad \text{............. (20)}$$

أيضاً ، فإن المثلثين (BFC) و (DGE) متشابهان ، وعلى ذلك :

$$\frac{BC}{FC} = \frac{DE}{GE} \qquad \text{............ (21)}$$

وبطرح المعادلتين السابقتين ، فإن .

$$\frac{AC - BC}{FC} = \frac{AE - DE}{GE} \qquad \text{............. (22)}$$

$$\therefore \ \frac{AB}{FC} = \frac{AD}{GE} \qquad \text{............. (23)}$$

وبالأسلوب نفسه الذي تم عند معالجة الارتفاع في نقطة الغليان ، نحصل على:

$$\Delta t_f = K X_2 \qquad \text{............. (24)}$$

حيث "Δt" تمثل الانخفاض في نقطة تجمد المحلول عنه للسائل النقي وأيضاً ، فإنه يمكن التعبير عن الكسر الجزيئي للمذاب بدلالة المولالية

$$\Delta t_F = K_f \,.\, \text{"m"} \qquad \text{............. (25)}$$

وبالتعويض عن قيمة "m" [كما تم تعريفها سابقاً]

$$\Delta t_f = K_f \cdot \frac{W_2}{W_1} \cdot \frac{1000}{M_2} \qquad \text{............. (26)}$$

حيث يعرف K_F بأنه ثابت الانخفاض المولالى لنقطة التجمد.

ومن المعادلة السابقة يمكن تعيين الوزن الجزيئى للمذاب (M_2) .

ويوضح الجدول (6 - 2) ثابت الانخفاض المولالى لنقطة التجمد لبعض المذيبات شائعة الاستخدام .

جدول (6-2) : ثابت الانخفاض المولالى فى نقط التجمد

لبعض المذيبات شائعة الاستخدام

المـــذيب	رمزه الكيميائى	نقطة تجمده العادية(°C)	ثابت انخفاض نقطة التجمد K_b(°C/m)
الماء	H_2O	00.00	1.86
البنزين	C_6H_6	5.50	5.12
كلوروفورم	$CHCl_3$	-63.50	4.68
حمض الخليك	CH_3COOH	16.70	3.90
نفثالين	$C_{10}H_8$	80.20	6.90
كافور		178.40	37.70
ثنائى فينيل		70.00	8.10

مـــثال : (5)

إذا كـانت نقطة تجـمـد مـحلول مكون بإذابة (3.0 gm) من مـادة مـا فى(100 gm) من البنزين هـى (4.50°C) .

احسب الوزن الجزيئى للمادة المذابة ، إذا كان البنزين النقى يتجمد عند (5.50°C) ، علماً بأن ثابت التجمد للبنزين هو $(K_F = 5.12°C)$.

الحــــل :

$W_1 = 100$ gm $\qquad t_0 = 5.50°C$

$W_2 = 3.0$ gm $\qquad t_1 = 4.50°C$

$K_f = 5.12°C \qquad M_2 = ?$

$$\Delta t_f = t_0 - t_1 = 5.50 - 4.50 = 1.0°C$$

$$\Delta t_f = K_f \cdot \frac{W_2}{W_1} \cdot \frac{1000}{M_2}$$

$$M_2 = K_f \cdot \frac{W_2}{W_1} \cdot \frac{1000}{\Delta T_F}$$

$$M_2 = 5.12 \times \frac{3.0}{100} \times \frac{1000}{1.0}$$
$$M_2 = 153.6$$

مـــثال :(6)

محلول يحتوى على (4.32 gm) من النفثالين $(C_{10}H_8)$ مذابة فى (150 gm) من إيثلين ثنائى البرومــيد يتجـمد عند درجـة حـرارة (- 9.79°C) فإذا كانت درجة تجمد إيثلين ثنائى البرومــيد هى (-7.13°C) .

احسب ثابت التجمد (K_f) للإيثيلين ثنائى البروميد .

الحـــــل :

$W_1 = 150.0\ gm \qquad t_0 = -7.13°C$

$W_2 = 4.32\ gm \qquad t_1 = -9.79°C$

$K_f = ? \qquad M_2 = 128$

$$M_2 = M_{C_{10}H_8} = 10 \times 12 + 8 \times 1$$
$$= 120 + 8 = 128$$
$$\Delta t = t_0 - t_1 = (-7.13) - (-9.79)$$
$$= -7.13 + 9.79$$
$$\Delta t_f = 2.66°C$$
$$\Delta t_f = K_f \times \frac{W_2}{W_1} \times \frac{1000}{M_2}$$
$$K_f = \Delta t_P \times \frac{M_2 \times W_1}{W_2 \times 1000}$$
$$K_f = \frac{2.66 \times 128 \times 150.0}{4.32 \times 1000}$$
$$K_f = 11.82°C$$

4- الخاصية الأسموزية (الضغط الأسموزى)

تعدّ هذه الخاصية من الخواص المجمعة المحاليل المخففة ، أى إنها من الخواص التى تعتمد على عدد الجزيئات أو الأيونات الموجودة فى محلول ما ، ولا تعتمد على نوع المادة وخواصها .

فعند إذابة مادة صلبة غير متطايرة فى مذيب نقى ، وفصلنا بين هذا المحلول والمذيب النقى بواسطة غشـاء شبـه منفـذ (semipermeable membrane) ، والـذى يسـمح بمرور جزيئات المذيب ولا يسـمح بمرور جزيئات المذاب خلال هذا الغشـاء ، فإن المحلول يصبح مخففا ، وتعرف هذه الظاهرة بالخاصية الأسموزية . وفى حالة وجود مثل هذا الغشاء بين محلولين مختلفى التركيز ، فإن جزيئات الماء سوف تنفذ خلال الغشاء من المحلول المخفف إلى المحلول الأكثر تركيزاً حتى يتساوى تركيزا المحلولين .

ويمكن إجراء تجربة مبسطة لفهم طبيعة الخاصية الأسموزية باستخدام الجهاز المبين فى شكل (3-6) ، حيث يمر الماء خلال الغشاء شبه المنفذ من الغرفة (B) إلى الغرفة (A) ، وهذا يؤدى إلى زيادة حجم المحلول فى (A) تدريجيا ونقص الحجم فى (B) ، وينتج عن ذلك ارتفاع السائل فى الأنبوبة الشعرية المتصلة بالغرفة (A) ، بينما ينخفض فى الأنبوبة الشعرية المتصلة بالغرفة (B) ، وبالتالى ينشأ فرق فى الضغط بين المحلولين .

ويعتمد هذا الفرق فى الضغط على الفرق فى ارتفاع السائلين فى الأنبوبتين الشعريتين (Δh) ، ويسمى الفرق فى الضغط بين الغرفتين عند الاتزان بالضغط الأسموزى للمحلول (Osmotic pressure) ، ويرمز له بالرمز (Π) .

ويتناسب الضغط الأسموزى (Π) لمحلول ما مع التركيز المولارى (M) للمادة المذابة .

$$\therefore \ \Pi \propto M \qquad \text{.............. (27)}$$

$$\Pi = KM \qquad \text{.............. (28)}$$

ويعد المقدار الثابت "K" دالة لدرجة الحرارة . وفى حالة المحاليل المخففة فإن قيمته تكون مساوية (RT) ، حيث (R) الثابت العام للغازات ، (T) هى درجة الحرارة المطلقة .

وعلى ذلك فإن :

$$\Pi = MRT \qquad \text{.............. (29)}$$

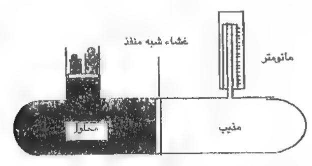
ويمكن وضع المعادلة السابقة فى الصورة العامة التالية :

$$\Pi = \frac{n}{V} RT \qquad \text{................ (30)}$$

$$\Pi V = nRT \qquad \text{............. (31)}$$

وتعرف هذه المعادلة بمعادلة «فانت هوف» ، وهى تشبه معادلة الغاز المثالى :

$$PV = nRT \qquad \text{.............. (32)}$$



شكل (3-6) : تجربة توضح ظاهرة الخاصية الأسموزية .

ومن المعروف أن الخاصية الأسموزية تقوم بدور مهم بالنسبة للعمليات الفسيولوجية فى النبات والحيوان ، كما فى حالة مرور المواد خلال الجدران شبه المنفذة للخلايا الحية ، وعمل الكليتين ، وارتفاع العصير الغذائي فى الأشجار .

زى الدم عند درجة حرارة الجسم العادية (37°C) ، إذا كان الدم يسلك كأنه

$\Pi = ?$ و $M = 0.269$ و $R = 0.0821$

$T = 37 + 273 = 310\ K$

$\Pi = MRT$

$\Pi = 0.269 \times 0.0821 \times 310$

$\Pi = 7.53\ \text{atm}$

(30.0 gm) من البروتين فى لتر واحد ، فإذا كان الضغط الأسموزى

. (25°C)

التقريبى للبروتين .

$\Pi = 0.0167\ \text{atm}$ و $V = 1\ \text{Liter}$

$W = 30.0\ \text{gm}$ و $M = ?$

$R = 0.0821$

$T = 25 + 273 = 298\ K$

$\Pi V = nR$

$$\Pi V = \frac{W}{M} RT$$

$$M = \frac{WRT}{\Pi V}$$

$$M = \frac{30.0 \times 0.082 \times 298}{0.0167 \times 1}$$

$M = 4.39 \times 10^4$

الجمعة للمحاليل المخففة ، وجد أن هناك تطابقاً بين القيم المشاهدة عملياً والقيم
لمحاليل المواد غير الإلكتروليتية ، مثل : السكر ، ولكن فى حالة محاليل المواد
الصوديوم ، فقد وجد أن هناك اختلافاً بين تلك القيم المشاهدة بالتجربة والمحسوبة

وطبقاً للنظرية الأيونية لأرهينيوس ، فإن محـلول كـلوريد الصوديوم ، NaCl ، يحـتوى على أيـون موجب (Na^+) ، وأيون سالب (Cl^-) ، حيث إنه فى هذه الحالة يزداد عدد الجسيمات الموجودة بالفعل (وهو فى هذه الحالة يصبح «2») عن ذلك العدد المحسوب نظرياً (وهو جزئ واحد من كلوريد الصوديوم) ؛ مما يتسبب فى زيادة قيم الخواص المقاسة عملياً عن تلك المحسوبة نظرياً .

ولقد أدخل «فـانت هوف» عاملاً يسمى «معامل فانت هوف» ، وظيفته تصحيح الأخطاء الناشئة عن تجمع الجزيئات أو انحلالها المائى ، ويرمز له بالرمز «i» ، وهو يساوى النسبة بين قيمة الخاصية المشاهدة عملياً وتلك المحسوبة نظرياً .

$$\frac{\text{قيمة الانخفاض المشاهد في درجة التجمد}}{\text{قيمة الانخفاض المحسوب في درجة التجمد}} = i \quad ..... (33)$$

$$\frac{\text{قيمة الضغط الأسموزي المشاهدة عملياً}}{\text{قيمة الضغط الأسموزي المحسوبة نظرياً}} = i \quad ..... (34)$$

$$\frac{\text{قيمة الارتفاع في درجة الغليان المشاهدة بالتجربة}}{\text{قيمة الارتفاع في درجة الغليان المحسوبة نظرياً}} = i \quad ..... (35)$$

$$\frac{\text{قيمة الانخفاض في الضغط البخاري المقاس عملياً}}{\text{قيمة الانخفاض في الضغط البخاري المحسوب نظرياً}} = i \quad ..... (36)$$

$$\frac{\text{قيمة الوزن الجزيئي المقاس بالتجربة}}{\text{قيمة الوزن الجزيئي المحسوب نظرياً}} = i \quad ..... (37)$$

وكما ذكرنا من قبل ، فإن الضغط الأسموزى يمكن حسابه من المعادلة العامة :

$$\Pi V = nRT \quad .... (38)$$

ولكن ، تبين أن هذه المعادلة لا تصلح للتطبيق فى حالة محاليل الإلكتروليتات . وقد أضاف العالم «فانت هوف» ما يعرف بـ «معامل فانت هوف» ؛ حتى تصبح المعادلة السابقة صالحة للتطبيق فى حالة محاليل الإلكتروليتات ، وبذلك تصبح المعادلة :

$$\Pi V = i\, nRT \quad .... (39)$$

ومن الواضح أن قيمة " i" فى حالة الإلكتروليتات تساوى الوحدة .

مـــثال :(9)

إذا كان الارتفاع الحادث فى درجة غليان محلول 0.1 مولالى المقاس عملياً لحمض هو 0.091°C .

احسب الضغط الأسموزى لهذا المحلول ، علماً بأن مقدار الارتفاع فى درجة الغليان المحسوب نظرياً هو 0.51°C .

الحـــــل:

$$i \text{ (معامل فانت هوف)} = \frac{\text{الارتفاع في درجة الغليان المقاس عملياً}}{\text{الارتفاع في درجة الغليان المحسوب نظرياً}}$$

$$i = \frac{0.091}{0.51} = 1.78$$

ولكن $\Pi V = i nRT$

$$\Pi = i\left(\frac{n}{V}\right)RT$$

$$\Pi = 1.78 \times 0.1 \times 0.082 \times 298$$

$$\Pi = 4.36 \text{ atm.}$$

العلاقة بين معامل فانت هوف "i" ودرجة تفكك الإلكتروليت "$\propto$"

نفرض أنه لدينا واحد جزئى من مذاب ، والذى سوف يتفكك فى المحلول ليعطى عدد "n" من الأيونات ، حيث إن درجة تفكك هى "$\propto$"

$$\text{Solute} \rightleftharpoons \text{ions} \quad \text{.......... (40)}$$

	Solute	ions
فى البداية	1 mole	O
عند الاتزان	$1 - \propto$	$n\propto$

وبالتالى يصبح العدد الكلى للأجسام الموجودة بالمحلول = $n\propto + 1 - \propto$

$$i = \frac{\text{عدد الأجسام الموجودة بالتجربة}}{\text{عدد الأجسام المحسوبة نظرياً}} \quad \text{.......... (41)}$$

$$i = \frac{1 - \propto + n\propto}{1} \quad \text{.............. (42)}$$

$$i = \frac{1 + \propto (n-1)}{1} \quad \text{.............. (43)}$$

$$\therefore \quad i - 1 = \propto (n-1) \quad \text{.............. (44)}$$

$$\therefore \quad \propto = \frac{i - 1}{n - 1} \quad \text{.............. (45)}$$

مـــثال : (10)

ما الانخفاض فى نقطة التجمد لمحلول (0.005 NHCl) المقاس عملياً ، علماً بأن توصيله النوعى هو $(2.079 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1})$ وأن توصيله المكافئ اللانهائى (Λ_0) هو 426.1 ohm^{-1} ؟ (الانخفاض فى نقطة التجمد المحسوب نظرياً هو $0.0093°$) .

الحـــــل :

يمكن حساب التوصيل المكافئ لهذه المحلول من العلاقة :

$$\Lambda = \frac{\text{التوصيل النوعي} \times 1000}{C}$$

$$\Lambda = \frac{2.079 \times 10^{-3} \times 1000}{0.005} = 415.8\ \text{ohm}^{-1}$$

ولكن

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

$$\alpha = \frac{415.8}{426.1} = 0.976$$

ولكن

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

$$0.976 = \frac{i - 1}{2 - 1}$$

(n = 2 ، حيث إن HCl يتفكك إلى أيونين)

$$\therefore \quad i = 1.976$$

ولكن

$$i = \frac{\text{قيمة الانخفاض في نقطة التجمد المقاس عملياً}}{\text{قيمة الانخفاض في نقطة التجمد المحسوب نظرياً}}$$

∴ الانخفاض في نقطة التجمد المحسوب نظرياً × i = الانخفاض في نقطة التجمد المقاس عملياً

$$= 0.0093 \times 1.976$$

$$= 0.0184^{\circ}C$$

أسئلة ومسائل عامة

1- وضح ما المقصود بالخاصية المترابطة .

2- اذكر وعرِّف الخواص الأربع المترابطة التى تطرقنا لها فى هذا الفصل .

3- اذكر أربع خواص غير مترابطة للمحاليل .

4- عرِّف ما المقصود بالانخفاض النسبى للضغط البخارى .

5- بين ڤانت هوف بأن وجود خاصية مترابطة واحدة يعنى وجود الخواص المترابطة الأخرى .

كيف يمكنك أن تفسر أن وجود انخفاض نسبى لضغط البخار يرافقه انخفاض فى نقطة التجمد ، وارتفاع فى نقطة الغليان .

6- ما الضغط الأسموزى عند 25°C لمحلول مائى تركيزه $\left(2 \times 10^{-3}\ M\right)$ ؟

عبر عن الضغط فى إجابتك بالجو .

7- محلول يحتوى على (0.228 gm) من مادة مجهولة مذابة فى (14 L) من البنزين ، ويتجمد هذا المحلول عند درجة (5.117°C) ، بينما يتجمد البنزين عند درجة (5.449°C) .

احسب الوزن الجزيئى للمادة المجهولة ، علماً بأن ثابت التجمد للبنزين هو (5.12°C).

8- الارتفاع فى نقطة غليان محلول يتكون من (0.919 gm) من مادة مجهولة فى (12.1 gm) حمض خليك وجدت تساوى (1.08°C) .

احسب الوزن الجزيئى للمادة المجهولة ، علماً بأن ثابت غليان حمض الخليك هو 4.8°C.

9- (16.5 gm) من مركب مجهول أذيب فى (208 gm) من الكافور ، ووجد أن نقطة تجمد الخليط هى (172.81°C) . فإذا كان الكافور يتجمد تحت الظروف نفسها عند درجة (175.74°C) .

احسب الوزن الجزيئى للمادة المجهولة ، علماً بأن ثابت التجمد للكافور هو (39.70°C) .

10- محلول مادة مجهولة يحتوى على (0.46 gm) فى (250 ml)من الماء ، الضغط الأسموزى له يساوى (0.05 atm) .

ما الوزن الجزيئى للمادة المجهولة ؟

11- عند إذابة (0.592 gm) من مادة ما فى (14.8 gm)من الماء كانت نقطة غليان المحلول(100.36°C) .

احسب الوزن الجزيئى للمادة المذابة ، إذا كان ثابت نقطة الغليان للماء هو (5.2°C) .

الفصل السابع

حركية (كيناتيكية) وآلية (ميكانيكية) التفاعلات الكيميائية

- سرعة التفاعل الكيميائى.
- الطرق العملية المستخدمة فى دراسة حركية التفاعلات.
- رتبة التفاعل.
- جزيئية التفاعل.
- ميكانيكية التفاعل الكيميائى.
- طرق تعيين ثابت السرعة فى التفاعلات أحادية الرتبة.
- تعيين ثابت السرعة لتفاعل ثنائى الرتبة.
- المعادلات التكاملية للتفاعلات ثلاثية الرتبة.
- التفاعلات المتعاكسة.
- تأثير الحرارة على سرعة التفاعل.
- الطاقة الفعالة.
- نظريات معدل التفاعل الكيميائى.
- التعبير الثرموديناميكى لمعادلة السرعة.
- الحفز
- أسئلة ومسائل عامة .

مقــدمة :

تنقسم التفاعلات الكيميائية من ناحية التجانس إلى نوعين :

أ - تفاعلات متجانسة ، وهى التى تحدث فى وسط متجانس (حيث تكون المتفاعلات والنواتج من صنف واحد) .

ب - تفاعلات غير متجانسة ، وهى التى تحدث على السطح الفاصل بين وسطين (حيث تكون المتفاعلات والنواتج من أصناف مختلفة) .

وهناك تفاعلات سريعة تنتهى فى جزءٍ من الثانية أو أقل ، وأخرى بطيئة تستغرق أوقاتاً طويلة لكى تكتمل

ويمكن أن تنقسم دراسة كيناتيكية أى تفاعل إلى جزأين :

(أ) معرفة معدل سير التفاعل وذلك بمعلومية تركيز الأصناف المتفاعلة وثوابت السرعة.

(ب) تفسير القيم الناتجة لثوابت السرعة ، وذلك بمعلومية تراكيب وحركية الأصناف المتفاعلة .

سرعة التفاعل الكيميائى :

فلنأخذ فى الاعتبار التفاعل المتجانس التالى :

$$a A + b B + ... \longrightarrow e E + f F + ... \qquad ..... (1)$$

حيث إن a ، b ، ... ، e ، f هى المعاملات فى المعادلة الكيميائية المتزنة و A ، B ، ... E ، F هى الأصناف الكيميائية الداخلة فى والناتجة من التفاعل . وتتناسب سرعة استهلاك أى متفاعل مع معامله الأستيوكيومترى ؛ لذا نجد أن :

$$\frac{dn_A / dt}{dn_B / dt} = \frac{a}{b} \qquad , \qquad \frac{1}{a}\frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{b}\frac{dn_B}{dt}$$

حيث إن t = الزمن ، و n_A = عدد مولات A . ويكون سرعة التحول (J) للتفاعل المتجانس (1) هى كالتالى

$$J \equiv -\frac{1}{a}\frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{dn_B}{dt} = ... = \frac{1}{e}\frac{dn_E}{dt} = \frac{1}{f}\frac{dn_F}{dt} = \qquad ...(2)$$

وحيث أن المتفاعل A يختفى من وسط التفاعل تكون dn_A / dt لها قيمة سالبة . أما J فقيمته موجبة .

سرعة التحول (J) هى كمية شاملة وتعتمد على حجم النظام ، وتكون سرعة التحول لوحدة الحجوم هى J / V و هى تكافئ سرعة التفاعل r وتعطى بالقيمة

$$r \equiv \frac{J}{V} = \frac{1}{V}\left(-\frac{1}{a}\frac{dn_A}{dt}\right) \qquad ..... (3)$$

حيث r هى كمية مركزة وتعتمد على كل من T ، P ، وكذا على التركيزات فى النظام المتجانس . فى معظم الأنظمة المدروسة يكون الحجم ثابتاً ، وعليه .. فإننا نحصل على العلاقة التالية :

$$(1/V)\left(dn_A/dt\right) = d\left(n_A/V\right)/dt = dc_A/dt = d\left[A\right]/dt$$

حيث إن $[A] \equiv C_A$ هي التركيز المولاري للمتفاعل A ، وعليه فيمكن التعبير عن سرعة التفاعل r بإحدى القيم التالية :

$$r = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = ... = \frac{1}{e}\frac{d[E]}{dt} = \frac{1}{f}\frac{d[F]}{dt} \quad const.\ V \quad ....(4)$$

فلنأخذ في الاعتبار أثناء دراستنا هذه أن الحجم يكون ثابتا ، وأن وحدات r هي $mol\ dm^{-3}\ s^{-1}$

وقد أمكن التعبير عن سرعة التفاعل كميا ، من دراسة تحول السكروز في وسط حمضي ومائي ، بتتبع التغير في قراءة البولاريميتر .

$$\underset{sucrose}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow \underset{glucose}{C_6H_{12}O_6} + \underset{fructose}{C_6H_{12}O_6} \quad ...(5)$$

ويكون معدل النقص في تركيز السكروز "c" مع الزمن "t" متناسباً مع تركيز السكروز المتبقي هكذا:

$$\frac{-dc}{dt} = k_1 c \quad .... (6)$$

ويسمى الثابت k_1 ثابت السرعة النوعي للتفاعل ، وبتكامل المعادلة (6) للسرعة نحصل على :

$$\ln c = -k_1 t + constant \quad .... (7)$$

وعندما يكون الزمن t = صفر ، فإن التركيز المقاس هو التركيز الابتدائي للمتفاعل $\left(c_0\right)$ ، وعليه يكون الثابت $constant = \ln c_0$.

وتكتب المعادلة (7) في الصورة التالية :

$$\ln c = -k_1 t + \ln c_0 \quad .... (8)$$

أو

$$c = c_0 e^{-k_1 t} \quad .... (9)$$

الطرق العملية المستخدمة في دراسة حركية التفاعلات :

تتطلب التجارب العملية لتعيين سرعة التفاعل وجود ثرموستات لحفظ درجة الحرارة، وكذا ساعة إيقاف دقيقة لقياس زمن التفاعل . ومن الصعوبة بمكان تعيين تركيز المتفاعل أو الناتج (c) عند زمن قدره (t) ، بأخذ عينات من وسط التفاعل . ولكن الطريقة المثلى للقياس هي الطريقة المستمرة ، بتعيين خاصية فيزيائية، لا تتطلب أخذ عينات من وسط التفاعل ، ولكن يتم القياس في الوسط ذاته ، وتوجد طرق فيزيائية عديدة لذلك القياس ، منها على سبيل المثال :

(1) قياس طيف الامتصاص والتحليل اللوني .

(2) قياس ثابت العزل .

(3) قياس معامل الانكسار .

(4) الطريقة الديلاتومترية التى تعبر عن التغير فى الحجم أثناء التفاعل .

(5) التغير فى الضغط المصاحب لبعض التفاعلات الغازية .

رتبة التفاعل :

تتضمن النتائج العملية القياسات الكيناتيكية تركيزات المتفاعلات والنواتج ، عند مختلف الأزمنة ، مع مراعاة ثبات الحرارة خلال التفاعل . والتعبيرات النظرية لسرعة التفاعل هى دوال لتركيزات المواد المتفاعلة ، وأحياناً لتركيزات النواتج ، وهى معادلات تفاضلية من النوع :

$$\frac{dc_1}{dt} = f(c_1, c_2 \, ... \, , c_n)$$

وفى معظم الأحيان تكون السرعة متناسبة ، مع النقص فى تركيز المتفاعل (A) .

$$-\frac{dc}{dt} = K^{-} C_A^a \, C_B^b \, ... \, C_N^n \qquad .... (10)$$

ورتبة التفاعل هى عبارة عن المجموع الجبرى لأسس تركيزات المتفاعلات المبين فى معادلة أو قانون السرعة ، وعليه .. يكون تفاعل مثل انحلال خامس أكسيد النيتروجين .

$$2 N_2O_5 \longrightarrow 4 NO_2 + O_2 \qquad .... (11)$$

يتبع القانون :

$$\frac{-d[N_2O_5]}{dt} = K_1 [N_2O_5]$$

ويعبر عن التركيز بالقوس المربع ، وهذا التفاعل يكون أحادى الرتبة ،أما انحلال ثانى أكسيد النيتروجين الذى يتبع التفاعل التالى :

$$2 NO_2 \longrightarrow 2 NO + O_2 \qquad .... (12)$$

ويكون قانون السرعة لهذا التفاعل هو :

$$-\frac{d[NO_2]}{dt} = K[NO_2]^2 \qquad .... (13)$$

وبالتالى فهو تفاعل ثنائى الرتبة

أما تفاعل اتحاد ثلاثى إيثيل الأمين مع بروميد الإيثيل فى البنزين :

$$(C_2H_5)_3 N + C_2H_5 Br \longrightarrow (C_2H_5)_4 NBr \qquad .... (14)$$

ويكون قانون السرعة له هو :

$$\frac{-d[C_2H_5 Br]}{dt} = K_2[C_2H_5 Br][(C_2H_5)_3 N] \qquad ... (15)$$

ويكون التفاعل ثنائى الرتبة

أما تفاعل الانحلال الحرارى للأسيتالدهيد فى وسط غازى عند $720°K$:

$$CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO \qquad .... (16)$$

فيكون قانون السرعة هو :

$$\frac{-d\left[CH_3CHO\right]}{dt} = K^{\backprime}\left[CH_3CHO\right]^{3/2} \qquad .....(17)$$

وتكون رتبة التفاعل هي (3/2) ، وهكذا لا يشترط أن تكون رتبة التفاعلات أعداداً صحيحة ، ويمكن لرتبة التفاعل أن تساوي صفراً أو كسراً عددياً ، ولا توجد علاقة بين رتبة التفاعل ومعادلة التفاعل ؛ فعلى سبيل المثال تتشابه تفاعلات انحلال كل من خامس أكسيد النيتروجين وثاني أكسيد النيتروجين ، ولكن لهم رتباً مختلفة .

وتختلف وحدات ثابت السرعة باختلاف رتبة التفاعل ؛ فعلى سبيل المثال في التفاعلات أحادية الرتبة ، تكون معادلة السرعة هي :

$$-d\,c/dt = k_1\,c \qquad ....(18)$$

$$\frac{\left(mol/dm^{-3}\,s^{-1}\right)}{\left(mol/dm^{-3}\right)} = s^{-1}$$

تكون وحدات k_1 هي s^{-1}

وهكذا لتفاعل رتبته n ، تكون وحدات k هي :

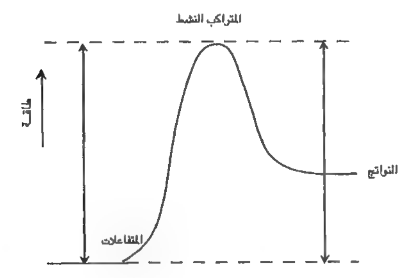
$$(time)^{-1}\ (Concentration)^{1-n}$$

جزيئية التفاعل :

توجد تفاعلات كيميائية ، تتم على خطوات وكل خطوة تعتبر تفاعلاً ، وكان سائداً فيما سبق أن هناك توافقاً بين الجزيئية ورتبة التفاعل ؛ بمعنى أن التفاعل أحادي الجزيئية يكون أحادي الرتبة . ولقد تبين أن هناك تعبيراً أدق لجزيئية التفاعل ، وقد استخدم هذا التعبير للدلالة على خط سير التفاعل ، وفي دراسة لاتحاد أكسيد النيتريك والأوزون كان التفاعل كالتالي :

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2 \qquad ....(19)$$

فعندما يصطدم جزيء (NO) مع جزيء (O_3) بطاقة عالية ، يمكن لجزيء (NO) أن يستحوذ على ذرة (O) ، ويستكمل التفاعل فيما بعد . وهذا التفاعل يشتمل على جزيئين ، وبالتالي يكون ثنائي الجزيئية ، وسوف يتضح فيما بعد أنه لكي يحدث تفاعل ما ، فإن الجزيئات المتفاعلة لابد لها أن ترتفع إلى مستوى طاقة وضع عالية ، ويقال حينئذ إن الجزيء تنشط وكوّن متراكباً معقداً ، وتتضح هذه العملية من الرسم البياني ، والموضح بالشكل (7 - 1) .



شكل (1-7) : طاقة الوضع للمتفاعلات والنواتج والمتراكب النشط .

يتضح من الرسم أن كلاً من المتفاعلات والنواتج تمتلك طاقة وضع منخفضة ، فى حين أن المتراكب المعقد أو النشط له طاقة وضع عالية . والجزيئية للتفاعل هى عدد جزيئات المتفاعلات المستخدمة لتكوين المتراكب النشط ، ففى التفاعل الحالى يتكون المتراكب من جزيئيين ، هما: $(NO + O_3)$ ، ويكون التفاعل ثنائى الجزيئية . وقد أثبتت التجارب أن سرعة اتحاد جزئ (NO) مع (O_3) ، تسير وفقًا لقانون السرعة التالى :

$$\frac{-d[NO]}{dt} = K_2 [NO][O_3] \qquad \text{..... (20)}$$

وهذا التفاعل يكون ثنائى الرتبة .

والمثال على التفاعلات أحادية الجزيئية هى التحلل الإشعاعى للعناصر المشعة ، فالتحلل الإشعاعى لعنصر الراديوم يتم بالصورة التالية :

$$^{88}_{226}Ra \longrightarrow {}^{86}_{222}Ra + {}^{2}_{4}He \qquad \text{..... (21)}$$

يتفكك عنصر الراديوم معطيًا عنصر الرادون وتنطلق إشعاعات ألفا . وفى هذا التفاعل تتفكك ذرة واحدة ، ويسمى التفاعل مجازًا تفاعلاً أحادى الجزيئية ، وتكون رتبة التفاعل أحادية ، من قانون السرعة التالى :

$$-d\,C_{Ra} / dt = K_1\,C_{Ra} \qquad \text{..... (22)}$$

ومن أمثلة التفاعلات أحادية الجزيئية تفاعلات الأزمرة ، وتفاعلات التحلل أحادى الجزيئية : فأزمرة البروبان الحلقى إلى بروبين [تحول مركب حلقى إلى مركب خطى يحتوى على رابطة ثنائية] ، تتم كالتالى :

$$\text{(cyclo)}\ CH_2(H_2C)CH_2 \longrightarrow CH_3CH = CH_2 \quad \text{..... (23)}$$

ميكانيكية (آلية) التفاعل الكيميائى :

تعنى ميكيانيكية التفاعل الخطوات التى يشتمل عليها التفاعل ، والتى تؤدى فى النهاية إلى إجمالى التغير الكيميائى ، والذى يكون محل دراسة كيناتيكيًا .

فعلى سبيل المثال يكون التفاعل الغازى المتجانس التالى :

$$2\,O_3 \longrightarrow 3\,O_2 \quad \text{....... (24)}$$

لا يمكن التكهن بقانون السرعة بمجرد النظر إلى المعادلة الكيميائية . إذا كان التفاعل من النوع ثنائى الجزيئية .. فإنه من المتوقع أن يكون ثنائى الرتبة ، ويتبع قانون السرعة التالى :

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = K_2\,[O_3]^2 \quad \text{..... (25)}$$

ولكن التجربة العملية أثبتت أن قانون السرعة لذلك التفاعل ، هو على النحو التالى:

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = \frac{Ka\,[O_3]^2}{[O_2]} \quad \text{..... (26)}$$

وبناءً عليه ، اقترحت ميكانيكية التفاعل لتكون على النحو التالى :

$$O_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O_2 + O \quad \text{.... (27)}$$

$$O + O_3 \xrightarrow{K_2} 2\,O_2 \quad \text{خطوة بطيئة} \quad \text{..... (28)}$$

ويكون التحلل العكسى لغاز الأوزون والممثل بالمعادلة (27) سريعاً ، ويؤدى إلى التركيز المتزن لذرات الأكسوجين .

$$[O] = \frac{K\,[O_3]}{[O_2]} \quad \text{..... (29)}$$

حيث K ثابت الاتزان للتفاعل ، وهو عبارة عن k_1 / k_{-1} ، وبذلك تكون الخطوة (28) هى الخطوة المحددة لسرعة التفاعل ، حيث إنها هى الخطوة البطيئة .

وتعطى السرعة الكاملة لتحلل الأوزون بالعلاقة التالية :

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_2\,[O]\,[O_3] = \frac{k_2\,K\,[O_3]^2}{[O_2]} \quad \text{....... (30)}$$

حيث $Ka = k_2\,K$

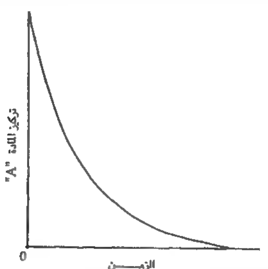
وعليه .. فإن الميكانيكية الموضوعة للتفاعل توصل إلى قانون السرعة نفسه ، الذى حصلنا عليه من التجربة ، وهذا التوافق يدل على صحة الميكانيكية المقترحة للتفاعل .

تعيين رتبة التفاعل وثابت السرعة :

قوانين السرعة المستخدمة هي عبارة عن معادلات تفاضلية . وإذا رسمنا العلاقة بين التركيز – الزمن لتفاعل ما كما هو الحال فى الشكل (7 - 2) ، فإن سرعة التفاعل يمكن أن تقاس مباشرة من ميل المنحنى ، فبرسم مماس للمنحنى عند مختلف النقاط نحصل على القيمة $- dc / dt$ ، ويعطى الميل الابتدائى للمنحنى السرعة الابتدائية . والتفاعلات ثنائية الرتبة تكتب المعادلة كالتالى :

$$(\text{rate})_{t=0} = K_0 [A]_0 [B]_0$$

حيث $[A]_0$ ، $[B]_0$ هى التركيزات الابتدائية للمتفاعلين A , B . وبما أن قياس السرعات الابتدائية ليس من السهولة بمكان ، فإنه من الأفضل إجراء تكامل لمعادلة السرعة ؛ فمعادلة السرعة التكاملية تعطى العلاقة بين ثابت السرعة النوعى وسرعة التغير الكيميائى لأى تفاعل ، وتعتمد صورة المعادلة التكاملية على رتبة التفاعل.



شكل (7-2) : العلاقة بين التركيز والزمن للتفاعل

أ – المعادلة التكاملية للسرعة للتفاعلات أحادية الرتبة :

نأخذ فى الاعتبار التفاعل التالى :

$$A \longrightarrow \text{products}$$

نفرض أن a هى التركيز الابتدائى المتفاعل (A) ، و (x) هى النقص فى تركيز (A) عند زمن قدره t).

وعليه يكون تركيز المتفاعل (A) عند زمن قدره (t) هو (a-x). ونعطى سرعة التفاعل بالعلاقة التالية :

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{-d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

وتأخذ المعادلة التفاضلية للسرعة :

$$- d[A] / dt = k_r [A]$$

الصورة التالية :

$$\frac{dx}{dt} = k_r (a - x) \quad .... (31)$$

أو

$$\frac{dx}{a - x} = k_r \, dt \quad .... (32)$$

بتكامل المعادلة (32) نحصل على

$$- \ln (a - x) = k_r t + \text{Constant} \quad ..... (33)$$

وحيث إنه عند زمن قدره ($t = 0$) تكون ($x = 0$) ، فإن الثابت تكون قيمته هى ($\text{Constant} = - \ln a$) .

وبالتعويض فى المعادلة (33) نحصل على العلاقة التالية :

$$k_r t = \ln \left(\frac{a}{a - x} \right) \quad .... (34)$$

أو

$$k_r = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{a}{a - x} \right) \quad .... (35)$$

وباستخدام اللوغاريتم للأساس 10 نحصل على :

$$k_r = \frac{2.303}{t} \log_{10} \left(\frac{a}{a - x} \right) \quad .... (36)$$

يمكن تطبيق المعادلتين (35) ، (36) على كل التفاعلات أحادية الرتبة .

طرق تعيين ثابت السرعة فى التفاعلات أحادية الرتبة :

(1) طريقة التعويض :

تعين قيم ($a - x$) تجريبيًا بإحدى الطرق السابق ذكرها ، عند مختلف الأزمنة t من خلال تجارب على الكيناتيكية ، ويعوض بهذه القيم فى العلاقة (36) ، ومنها يمكن تعيين القيمة المتوسطة لثابت السرعة .

(2) الطريقة البيانية :

من المعادلة (36) ، يمكن رسم العلاقة بين $\log_{10} \left(\frac{a}{a - x} \right)$ والزمن (t) ، وهذه العلاقة تعطى خطاً مستقيماً ، ميله يساوى ($k_r / 2.303$) ، إذا كان التفاعل المدروس أحادى الرتبة .

ويمكن للمعادلة (36) أن تكتب فى صورة معادلة خط مستقيم كالتالى :

$$\log_{10} (a - x) = \log_{10} a - \frac{k_r t}{2.303} \quad .... (37)$$

ويتضح من تلك المعادلة أنه برسم العلاقة بين $\log_{10}(a - x)$ والزمن t ، نحصل على خط مستقيم ميله هو $(k_r / 2.303)$ ، وإذا وقعت القيم الناتجة من التجربة على خط مستقيم كان التفاعل أحادى الرتبة ، ويمكن بالتالى تعيين ثابت السرعة للتفاعل من ميل الخط المستقيم . والطريقة البيانية لتعيين ثابت السرعة تكون أكثر دقة من طريقة التعويض .

(3) طريقة الكسر من عمر التفاعل :

فى التفاعلات أحادية الرتبة ، لا يعتمد الزمن اللازم لإنقاص تركيز المتفاعل بكسر من التركيز الابتدائى على التركيز الابتدائى للمتفاعل نفسه . نفرض أن $t_{1/2}$ هو الزمن اللازم للوصول بتركيز المتفاعل الابتدائى إلى النصف ؛ أى لكى يصل إلى (0.5a) . ويعرف ذلك الزمن بأنه فترة عمر النصف للتفاعل ؛ فبالتعويض فى العلاقة (35) نحصل على المعادلة التالية :

$$k_r = \frac{1}{t_{0.5}} \ln \frac{a}{0.5\,a}$$

$$k_r = \frac{\ln 2}{t_{0.5}} = \frac{0.693}{t_{0.5}} \quad \text{.... (38)}$$

أو

$$t_{0.5} = \frac{0.693}{k_r} \quad \text{.... (39)}$$

والتى تعتبر ثابتة للتفاعل الواحد ، ولا يعتمد على التركيز الابتدائى للمتفاعل . وعموماً يكون الزمن $t_{1/2}$ اللازم لإنقاص التركيز الابتدائى بمقدار $1/f$ يعطى بالقيمة :

$$t_{1/f} = \frac{\ln f}{k_r}$$

الثابت k_r للتفاعل يمكن حسابه من قياس فترة الكسر العمرى $t_{1/f}$ ، أو فترة نصف العمر بالنسبة التفاعل .

مـــثال(1) :

النتائج التالية حصلنا عليها لانحلال سكر الجلوكوز فى المحلول المائى :

Glucose (conc) / m mol dm^{-3}	56.5	55.3	54.2	52.5	49.0
Time /min	0	45	120	240	480

أثبت أن التفاعل أحادى الرتبة ، ثم احسب ثابت السرعة التفاعل ، وكذا فترة نصف العمر لتحلل الجلوكوز عند هذه الظروف .

الحـــــل :

من القراءات السابقة ، فإن قيمة $a = 56.0\ \text{m mol dm}^{-3}$ وتكون تركيزات الجلوكوز المقابلة للقيمة (a - x) فى المعادلة رقم (36) ، على فرض أن التفاعل أحادى الرتبة هى على التوالى :

$\log_{10}[(a - x) / \text{m mol dm}^{-3}]$	1.748	1.743	1.734	1.719	1.690
t / min	0	45	120	420	480

نرسم العلاقة بين $\log_{10}(a-x)$ والزمن t ، كما هو موضح فى الشكل (7 - 3)، وحيث إننا حصلنا من هذه العلاقة على خط مستقيم ، يدل ذلك على أن التفاعل أحادى الرتبة ، ويكون ميل الخط المستقيم هو :

$$\text{slope} = -\frac{k_r}{2.303} = 1.18 \times 10^{-4}\ \text{min}^{-1}$$

أى إن

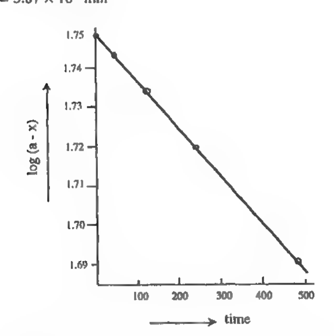
$$k_r = 2.72 \times 10^{-4}\ \text{min}^{-1}$$

ومن المعادلة رقم (39)

$$t_{0.5} = \frac{0.693}{kr}$$

$$= \frac{0.693}{1.18 \times 10^{-4}}\ \text{min}$$

$$= 5.87 \times 10^{3}\ \text{min}$$



شكل (3-7) : العلاقة بين $\log_{10}(a-x)$ مع t لانحلال سكر الجلوكوز .

ب - معادلة السرعة التكاملية للتفاعلات ثنائية الرتبة :

1 - تفاعلات مشتملة على متفاعلين بتركيزات ابتدائية مختلفة :

$$A + B \longrightarrow \text{products}$$

وحيث إن التركيزات الابتدائية للمتفاعلين A , B هما (a) , (b) على التوالى ، وتكون (x) هى النقص فى تركيز كل من A , B عند زمن قدره (t) ، فعند زمن قدره (t) يكون تركيز كل من A , B ،

هما : (a - x) , (b - x) على التوالى ، ويكون قانون السرعة هو :

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} k_r [A][B] \qquad .... (40)$$

وتصبح هذه المعادلة كالتالى :

$$\frac{dx}{dt} = k_r (a-x)(b-x) \qquad .... (41)$$

أو

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_r\, dt \qquad .... (42)$$

وبالتعبير بالكسور الجزئية ، نحصل على العلاقة التالية :

$$\frac{1}{a-b}\left[\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x}\right]\int dx = k_r \int dt \qquad .... (43)$$

بتكامل هذه العلاقة ، نصل إلى :

$$k_r\, t = \frac{\ln(a-x) - \ln(b-x)}{a-b} + \text{constant} \qquad .... (44)$$

وعندما تكون t = 0 ، فإن x = 0 ، ويكون الثابت هو :

$$\text{constant} = \frac{\ln b/a}{a-b}$$

ونحصل على العلاقة التالية :

$$k_r\, t = \frac{1}{a-b}\, \ell n\left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right] \qquad .... (45)$$

أو

$$k_r = \frac{2.303}{t(a-b)} \log_{10}\left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right] \qquad .... (46)$$

(2) تفاعلات تشتمل على جزيئين لمتفاعل واحد، أو متفاعلين مختلفين، ولهما التركيز الابتدائي نفسه .

$$2A \longrightarrow \text{products} \qquad .... (47)$$

أو

$$A + B \longrightarrow \text{products} \qquad .... (48)$$

حيث تتساوى التركيزات الابتدائية للمتفاعلين ، ويكون التركيز هو a .

تصير المعادلة التفاضلية كالتالى :

$$\frac{dx}{dt} = k_r (a-x)^2 \qquad .... (49)$$

أو

$$\int \frac{dx}{(a-x)^2} = k_r \int dt \qquad .... (50)$$

وبالتكامل نحصل على العلاقة التالية :

$$k_r t = \frac{1}{a-x} + \text{constant} \qquad .... (51)$$

وعندما تكون $(t = 0)$ ، فإن $(x = 0)$ ، ويكون الثابت هو :

$$\text{constant} = -\ 1/a$$

وتصير المعادلة كالتالى :

$$k_r t = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \qquad .... (52)$$

أو

$$k_r = \frac{1}{at}\left(\frac{x}{a-x}\right) \qquad .... (53)$$

تعيين ثابت السرعة لتفاعل ثنائي الرتبة

(1) طريقة التعويض :

يمكن تعيين ثابت السرعة للتفاعل بالتعويض من القيم ، التى حصلنا عليها من التجربة عن كل من : $(a-x)$ ، $(b-x)$ عند مختلف الأزمنة ، وذلك فى المعادلة رقم (46) . وإذا كانت قيم k_r المحسوبة ثابتة فى مدى من الخطأ التجريبى المسموح به لمجموعة التجارب ، يكون التفاعل ثنائى الرتبة ، وتكون متوسط القيمة للثابت k_r هى قيمة ثابت السرعة للتفاعل .

(2) الطريقة البيانية :

فى التفاعلات ثنائية الرتبة من النوع الأول ، يمكن كتابة المعادلة رقم (53) فى صورة معادلة خط مستقيم هكذا

$$\log_{10}\left(\frac{a-x}{b-x}\right) = -\log_{10}\frac{b}{a} + \frac{k_r(a-b)}{2.303}t \qquad .... (54)$$

وإذا رسمنا العلاقة بين $\log_{10}(a-x)/(b-x)$ والزمن t ، وحصلنا منها على خط مستقيم ، يكون ميل هذا الخط هو :

$$k_r(a-b)/2.303$$

ومنها يمكن تعيين قيمة k_r

مـــثال (2) :

فى تفاعل بين ثيوكبريتات الصوديوم ويوديد الميثيل عند °25 م ، كانت تركيزات المتفاعلات عند مختلف الأزمنة بالوحدات المعروفة كالتالى :

Time /min	0	4.75	10	20	35	55	∞
$[Na_2S_2O_3]$	35.35	30.50	27.0	23.2	20.3	18.6	17.1
$[CH_3I]$	18.25	13.40	9.9	6.1	3.2	1.5	0

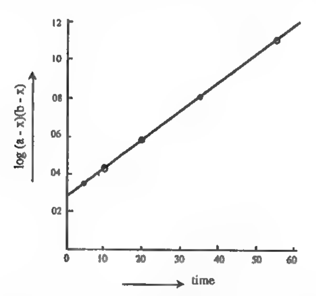
أثبت أن التفاعل ثنائى الرتبة .

الحـــل :

إذا كان التفاعل ثنائى الرتبة فإن المعادلة (46) تكون صحيحة ، وتكون $(a - x)$ ، $(b - x)$ هى تركيزات كل من $Na_2S_2O_3$ ، CH_3I على الترتيب عند أزمنة قدرها t :

$\log_{10}(a - x)/(b - x)$	0.287	0.357	0.436	0.580	0.802	1.093
t /min	0	4.75	10	20	35	55

وبرسم العلاقة بين $\log_{10}(a - x)/(b - x)$ والزمن t ، نحصل على خط مستقيم، ويكون التفاعل ثنائى الرتبة . (شكل 7-4) .



شكل (7-4) : رسم بيانى لتفاعل ثنائى الرتبة بين ثيوكبريتات الصوديوم ، ويوديد الميثيل .

والتفاعل ثنائى الرتبة من النوع الثانى حيث a = b ، أو إذا كان التفاعل يشتمل على متفاعل واحد ، تركيزه الابتدائى هو a فإننا إذا رسمنا العلاقة بين $1/(a - x)$ مقابل الزمن (t) ، نحصل على خط مستقيم، كما هو واضح فى الشكل (7 - 4) ، وفى هذه الحالة يكون ميل الخط المستقيم هو نفسه ثابت السرعة k_r .

مـــثال (3) :

فى عملية تصبُّن خلات الإيثيل بمحلول هيدروكسيد الصوديوم عند 30°C م :

$$CH_3COO\,C_2H_5 + Na\,OH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

وكان التركيز الابتدائى لكل من الإستر والقلوى هو $0.05\ mol\ dm^{-3}$ ، وكان النقص فى تركيز الإستر عند مختلف الأزمنة ، هو كالتالى :

$10^3 x$ / mol dm^{-3}	5.91	11.42	16.30	22.07	27.17	31.47	36.44
time /min	4	9	15	24	37	53	83

احسب قيمة الثابت k_r للتفاعل .

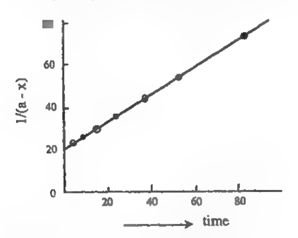
الحــــل :

إذا كان التفاعل ثنائى الرتبة ، أمكن تطبيق المعادلة رقم (52)

$(a - x)$ / mol dm^{-3}	22.7	25.9	29.7	35.8	43.8	53.9	73.8
t /min	4	9	15	24	37	53	83

برسم العلاقة بين $1 / (a - x)$ والزمن (t) كما هو موضح فى الشكل رقم (7- 5)؛ حيث إنه حصلنا على خط مستقيم ، يكون التفاعل ثنائى الرتبة ، ويمكن حساب قيمة k_r كما يلى :

$$solpe = k_r = 0.640\ dm^3\ mol^{-1}\ min^{-1}$$



شكل (7-5) : رسم بيانى لتفاعل ثنائى الرتبة بين خلات الإيثيل وهيدروكسيد الصوديوم عند 30°C

(3) طريقة الكسر من عمر التفاعل :

تستخدم هذه الطريقة فى حالة التفاعلات ثنائية الرتبة من النوع الثانى ، وحيث إن فترة نصف العمر هى الفترة الزمنية اللازمة لإنقاص تركيز المتفاعل إلى النصف (نصف قيمته الابتدائية) ، فيكون حينئذ $x = a / 2$.

وبالتعويض فى المعادلة رقم (52) نحصل على :

$$t_{0.5} = \frac{1}{k_r\, a}\,\frac{(a/2)}{(a/2)} = k_r \qquad \text{...... (55)}$$

فى هذا النوع من التفاعلات تتناسب فترة نصف العمر تناسباً عكسيًا مع التركيز الابتدائى المتفاعل ، ويمكن تعيين ثابت السرعة مباشرة من قياس فترة نصف العمر .

وإذا أمكن تعيين فترتى نصف العمر فى تجربتين ، تكون فيها التركيزات الابتدائية مختلفة ؛ أى عند a_1 ، a_2 نحصل على العلاقة التالية .

$$(t_{0.5})_1 / (t_{0.5})_2 = a_2 / a_1 \qquad \text{...... (56)}$$

ترتبط فترة نصف العمر (لتفاعل رتبته n) مع التركيز الابتدائى بالعلاقة العامة التالية :

$$t_{0.5} \propto \frac{1}{a^{n-1}} \qquad \text{...... (57)}$$

$$t_{0.5} = \frac{\text{constant}}{a^{n-1}} \qquad \text{...... (58)}$$

بأخذ اللوغاريتمات للعلاقة السابقة ، نحصل على :

$$\log_{10} t_{0.5} = (1-n)\log_{10} a + \log_{10} \text{constant} \qquad \text{.... (59)}$$

برسم العلاقة بين $\log_{10} t_{0.5}$, $\log_{10} a$ ، نحصل على خط مستقيم ميله يساوى (1 - n) ، والجزء المقطوع من المحور الصادى هو ثابت السرعة للتفاعل .

وفى تفاعل ما إذا كان التركيز الابتدائى للمتفاعل a_1 ، وحسبت قيمة نصف العمر فوجدت $(t_{0.5})_1$ ، وعندما كان التركيز الابتدائى a_2 صارت فترة نصف العمر $(t_{0.5})_2$.

يمكن الحصول على العلاقة التالية :

$$(t_{0.5})_1 / (t_{0.5})_2 = (a_2 / a_1)^{n-1} \qquad \text{...... (60)}$$

بأخذ اللوغارتيمات تصير العلاقة هكذا :

$$\log_{10} (t_{0.5})_1 / (t_{0.5})_2 = (n-1)\log_{10} a_2 / a_1 \qquad \text{...... (61)}$$

ومن هذه العلاقة ، يمكننا حساب رتبة التفاعل (n) .

مـــثال (4) :

عندما تغير التركيز الابتدائى للمتفاعل A فى التفاعل $A \longrightarrow B$ من $0.51\ mol\ dm^{-3}$ إلى $1.03\ mol\ dm^{-3}$ ، هبطت فترة نصف العمر من 150 ثانية إلى 75 ثانية عند 25°C .

احسب رتبة التفاعل ، وكذا قيمة ثابت السرعة .

الحـــل :

بالتعويض فى المعادلة (60) ، نحصل على :

$$\frac{150}{75} = \left(\frac{1.03}{0.51}\right)^{n-1}$$

أو

$$\log_{10} 2 = (n - 1) \log_{10} 2$$

$$\therefore n = 2$$

وحيث إن التفاعل ثنائي الرتبة ، يمكن حساب ثابت السرعة من العلاقة التالية :

$$t_{0.5} = \frac{1}{k_r\, a}$$

$$\therefore k_r = \frac{1}{0.51 \times 150}\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$$

$$= 1.31 \times 10^{-2}\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$$

مثال (5) :

في تفاعل تحلل كلوريد السلفونيل ، كان التفاعل أحادي الرتبة :

$$SO_2Cl_2 \longrightarrow SO_2 + Cl_2$$

وكان ثابت السرعة للتفاعل عند $320°C$ هو $2.0 \times 10^{-5}\ s^{-1}$.

احسب النسبة المئوية لتحلل كلوريد السلفونيل بتسخينه ، عند $320°C$ لمدة 90 دقيقة .

الحل :

للتفاعل أحادي الرتبة ، تكون معادلة السرعة التكاملية هي :

$$k_r\, t = 2.303 \log_{10} \left(\frac{a}{a - x} \right)$$

وتصير هذه العلاقة كالآتي :

$$k_r\, t = 2.303 \log_{10} \left(\frac{1}{1 - y} \right)$$

حيث y تمثل الكسر من SO_2Cl_2 المتحلل في زمن قدره t .

وبالتعويض في العلاقة السابقة

$$2.0 \times 10^{-5} \times 90 \times 60 = 2.303 \log_{10} \left(\frac{1}{1 - y} \right)$$

ومن ذلك نجد أن :

$$\frac{1}{1 - y} = 1.114$$

$$\therefore\ y = 0.102$$

∴ النسبة المئوية لتحلل كلوريد السلفونيل هي 10.2%

4 - طريقة العزل :

تستخدم هذه الطريقة لحساب الرتبة بالنسبة للمتفاعل ، وذلك بالتحكم في ظروف التفاعل بحيث إذا اشتمل التفاعل على أكثر من متفاعل ، ويراعى تغيير تركيز واحد فقط من المتفاعلات مع الزمن لمجموعة واحدة من التجارب، والمثال التالي يتضمن أكسدة أيون اليوديد بفوق أكسيد الهيدروجين ، في محلول

حمضي كما في المعادلة التالية :

$$H_2O_2 + 2\,I^- + 2\,H_3O^+ \longrightarrow I_2 + 4\,H_2O \qquad ....(62)$$

يكتب قانون السرعة في الصورة التالية :

$$V = \frac{d[I_2]}{dt} = k_r\,[H_2O_2]^a\,[I^-]^b\,[H_3O^+]^c \qquad ....(63)$$

حيث a ، b ، c هي الرتبة لكل متفاعل ، و k_r ثابت السرعة للتفاعل ككل . عند استخدام زيادة من الحمض ، يكون تركيز الحمض $[H_3O^+]$ ثابتاً . وإذا أضيفت ثيوكبريتات الصوديوم إلى وسط التفاعل تتفاعل مع اليود المنطلق وتحوله إلى اليوديد ، فإن $[I^-]$ أيضاً تكون قيمتها ثابتة . وتحت هذه الظروف تكتب المعادلة الأخيرة كالتالي:

$$V = k_r\,[H_2O_2]^a \qquad ....(64)$$

فإذا كانت (a = 2) كان التفاعل ثنائي الرتبة بالنسبة لفوق أكسيد الهيدروجين . أما إذا كانت قيمة (a = 1) ، كان التفاعل أحادي الرتبة بالنسبة لفوق أكسيد الهيدروجين . وإذا كررنا التجربة مع تهيئة ظروف التفاعل ، بحيث كان تركيز $[H_2O_2]$ عالياً ، مع الأخذ في الاعتبار استعمال تركيز عالٍ من الحمض $[H_3O^+]$ يمكن حساب قيمة b . وبطريقة مشابهة ، يمكننا حساب قيمة c وتكون رتبة التفاعل الكلي هي مجموع الأسس (a + b + c) ، كما أوضحنا سابقاً عند تعريف رتبة التفاعل.

جـ - المعادلة التكاملية للسرعة للتفاعلات ثلاثية الرتبة :

في التفاعل

$$A + B + C \longrightarrow products$$

إذا كانت a ، b ، c هي التركيزات الابتدائية لكل من المتفاعل A ، B ، C على الترتيب ، كانت (x) هي النقص في تركيز المتفاعلات بعد زمن قدره (t) .

وتكتب المعادلة التفاضلية على الصورة التالية :

$$\frac{dx}{dt} = k_r\,(a-x)\,(b-x)\,(c-x)$$

وعند تساوي التركيزات الابتدائية للمتفاعلات الثلاثة ، ورمزنا لها بالرمز (a) تكتب العلاقة السابقة في صورة أكثر تبسيطاً ، وهي

$$\frac{dx}{dt} = k_r\,(a-x)^3 \; ...$$

أو

$$\frac{dx}{(a-x)^3} = k_r\,dt \qquad ....(65)$$

بتكامل هذه العلاقة ، نحصل على المعادلة التالية :

$$\frac{1}{2\,(a-x)^2} = k_r\,t + constant \qquad ....(66)$$

عندما تكون $t = 0$ ، $\therefore x = 0$

ويكون الثابت هو $1/2\ a^2$

تكتب المعادلة فى الصورة التالية :

$$k_r\ t = \frac{1}{2\,(a - x)^2} - \frac{1}{2\,a^2} \quad \text{.... (67)}$$

ويمكن حساب ثابت السرعة للتفاعل إما بطريقة التعويض عن القيم السابقة من نتائج التجارب العملية فى العلاقة (67) ، أو برسم العلاقة بين $1/2\ (a - x)^2$ ، الزمن (t) ، أو من قياس فترة نصف العمر للتفاعل، باستخدام المعادلة التالية بعد التعويض عن قيمة x بنصف تركيز المتفاعل (a / 2) ، عند زمن $(t_{1/2})$ ، كما فى العلاقة التالية :

$$k_r\ t_{0.5} = \frac{3}{2\,a^2}$$

$$\therefore t_{0.5} = \frac{3}{2\,a^2\,kr} \quad \text{.... (68)}$$

د - التفاعلات المتعاكسة

إذا أخذنا فى الاعتبار تفاعلين متعاكسين من الرتبة الأولى :

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

حيث k_{-1} , k_1 ثابتا السرعة للتفاعلين الأمامى والخلفى ، ولنفرض أن a هى التركيز الابتدائى للمتفاعل A , x هى النقص فى تركيز A عند زمن قدره (t) ، (x_e) النقص فى تركيز (A) عند الاتزان .

وبذا يكون تركيز كل من A , B على التوالى هى :

	initially	at time t	at equilibriun
A	a	a - x	$a - x_e$
B	0	x	x_e

تعطى سرعة التفاعل بالعلاقة التالية :

$$\frac{-d\,[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}\,x \quad \text{.... (69)}$$

عند الاتزان تكون المعادلة كالتالى :

$$0 = k_1\,(a - x_e) - k_{-1}\,x_e \quad \text{..... (70)}$$

بمعنى أن :

$$k_{-1} = \frac{k_1\,(a - x_e)}{x_e} \quad \text{..... (71)}$$

أو

$$k_1 a = x_e\,(k_1 + k_{-1}) \quad \text{..... (72)}$$

لذلك عند زمن قدره (t) تكون :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - \frac{k_1 (a - x_e) x}{x_e} \quad .... (73)$$

$$= \frac{k_1 a (x_e - x)}{x_e} \quad .... (74)$$

بالتكامل نصل إلى العلاقة :

$$\int \frac{dx}{x_e - x} = \frac{k_1 a}{x_e} \int dt \quad .... (75)$$

أى إن :

$$\ln\left(\frac{x_e}{x_e - x}\right) = \frac{k_1 a t}{x_e} \quad .... (76)$$

أو :

$$k_1 = \frac{2.303}{at} \log_{10}\left(\frac{x_e}{x_e - x}\right) \quad .... (77)$$

بالتعويض فى المعادلة (72) ، نحصل على العلاقة :

$$k_1 + k_{-1} = \frac{2.303}{t} \log_{10}\left(\frac{x_e}{x_e - x}\right) \quad .... (78)$$

وهى تشبه العلاقة فى العمليات أحادية الرتبة .

جدول (7 - 1) : ملخص لقوانين السرعة للرتب المختلفة .

الرتبة	قانون السرعة فى الصورة التفاضلية	قانون السرعة فى الصورة التكاملية	وحدات k	تتناسب مع $t_{1/2}$
0	$\frac{dx}{dt} = k$	$kt = x$	$mol\ dm^{-3} s^{-1}$	a^1
1	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$	$kt = \ln \frac{a}{(a - x)}$	s^{-1}	$a^0 (=1)$
2	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2$	$kt = \frac{x}{a(a - x)}$	$dm^3 mol^{-1} s^{-1}$	a^{-1}
2	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$	$kt = \frac{1}{a - b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$	$dm^3 mol^{-1} s^{-1}$	---
3	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^3$	$kt = \frac{1}{2(a - x)^2} - \frac{1}{2a^2}$	$dm^6 mol^{-2} s^{-1}$	a^{-2}

تأثير الحرارة علي سرعة التفاعل :

معادلة أرهينيوس :

في تفاعل من النوع : $A + B \longrightarrow products$

تكون معادلة السرعة للتفاعل على النحو التالي :

$$rate = K [A]^{n_1} [B]^{n_2} \quad .... (79)$$

من قانون السرعة ، يتضح أن سرعة التفاعل تعتمد على تركيز المتفاعلات ، وتختلف سرعة التفاعل اختلافاً كبيراً بدرجة حرارة التفاعل . فقد وجد أن سرعة التفاعل تتضاعف تقريباً لكل زيادة في درجة الحرارة ، قدرها عشر درجات مئوية . وفي المعادلة السابقة ، وجد أن كلا من التركيز ورتبة التفاعل لا تتأثران بتغير درجة حرارة التفاعل ، ولكن ثابت السرعة k_r هو فقط الذي يعتمد على درجة حرارة التفاعل، تبعاً للمعادلة الأولية التالية :

$$\log_{10} k_r = b - \frac{a}{T} \quad .... (80)$$

حيث إن b , a ثوابت ، T هي درجة الحرارة المطلقة ، التي أجرى عندها التفاعل.

ومن أيزوكور فانت هوف :

$$\frac{d\ln kc}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad .... (81)$$

حيث إن K_C ثابت الاتزان بدلالة التركيزات الجزيئية للمتفاعلات ، ΔE هي التغير في الطاقة .

إذا أخذنا في الاعتبار تفاعلاً من النوع :

$$A + B + \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C + D \quad .... (82)$$

سرعة التفاعل الأمامي = $k_1 [A] [B]$

وسرعة التفاعل الخلفي = $k_{-1} [C] [D]$

حيث K_1 , K_2 ثابتي السرعة للتفاعلين الأمامي والخلفي على الترتيب .

وعند الاتزان تتساوى سرعتا التفاعلين الأمامي والخلفي ؛ أي إنه عند الاتزان نحصل على :

$$k_1 [A] [B] = k_{-1} [C] [D] \quad .... (83)$$

ويكون ثابت الاتزان k_c هو كالتالي :

$$k_c = \frac{[C] [D]}{[A] [B]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad .... (84)$$

وبذا تصير المعادلة رقم (81) كالتالي :

$$\frac{d\ln k_1}{dT} - \frac{d\ln k_{-1}}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad .... (85)$$

ويمكن التعبير عنها بمعادلتين ، هما على الترتيب :

$$\frac{d\ln k_1}{dT} = \frac{E_1^*}{RT^2} + I \qquad .... (86)$$

أو

$$\frac{d\ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_{-1}^*}{RT^2} + I$$

حيث إن $\Delta E = E_1^* - E_{-1}^*$ ، I = ثابت التكامل ، وقد وجد أرهينيوس أن قيمة (I) في عديد من التفاعلات تساوي صفراً ، وبالتالي تأخذ معادلة أرهينيوس الصورة التالية:

$$\frac{d\ln k_r}{dT} = \frac{E^*}{RT^2} \qquad .... (87)$$

حيث إن k_r هو ثابت السرعة النوعي للتفاعل ؛ E^* الطاقة الفعالة للتفاعل .

ويمكن كتابة معادلة أرهينيوس في الصورة التالية: $k_r = A \exp\left(-E^* / RT\right)$. حيث إن A ثابت يسمى ثابت أرهينيوس أو معامل التردد للتصادمات بين الأصناف المتفاعلة .

الطاقة الفعالة :

وجد أن سرعة التفاعل الأمامي تعتمد على قيمة E_1^* ، بينما تعتمد سرعة التفاعل الخلفي على قيمة E_{-1}^*، وهذا يوضح أن مسار التفاعل من (A + B) إلى (C + D)يكون متضمناً تغيراً في الطاقة قدره E_1^* بالنسبة للتفاعل الأمامي .

أما التغير في الطاقة بالنسبة للتفاعل الخلفي يكون E_{-1}^* ، والفرق بين الكميتين هو عبارة عن ΔE ، ولا تحدث مثل هذه التغيرات إلا إذا مر التفاعل بحالة وسطية ، تمتلك قدراً من الطاقة E_1^* ، وتكون قيمتها أعلى من طاقة المتفاعلات ، بينما تكون E_{-1}^* هي الفرق بين طاقة الحالة الوسطية وطاقة النواتج . وتسمى الحالة الوسطية بالحالة الفعالة ، ويطلق عليها أحياناً بالمتراكب الوسطى ؛ فالجزيئات A , B لابد لها أن تمتلك قدراً من الطاقة يساوي E_1^* لتكوين المتراكب الوسطى، ومن ثم التحول إلى نواتج (C + D) .

وتسمى هذه الطاقة بالطاقة الفعالة للتفاعل ويرمز لها بالرمز E_1^* ، وهذه هي أقل طاقة تمتلكها المتفاعلات (A + B) ؛ لتكوين المتراكب النشط ومن بعده النواتج (C+D).

وتبعاً للنظريات الحديثة ، وجد أن الطاقة الضرورية للتفاعل الحراري تأتي من التصادمات القوية والمستمرة بين الأصناف المتفاعلة ، وليست كل الأصناف المتفاعلة لديها هذه الطاقة ، ولكن جزءًا فقط من المتفاعلات هو الذي يمتلك هذا القدر من الطاقة، وهذا الجزء هو الذي يدخل في تفاعل كيميائي ، وبالتالي يؤدي إلى نواتج ، وتسمى التصادمات التي ينتج عنها تفاعل بالتصادمات المثمرة أو الفعالة ، وتعتمد سرعة التفاعل الكيميائي على عاملين ، هما :

(أ) تردد التصادمات بين الجزيئات المتفاعلة A .

(ب) قيمة الطاقة الفعالة E^* .

ويمكن كتابة معادلة أرهينيوس على الصورة التالية :

$$k_r = A \exp\left(- E^* / RT\right) \qquad \text{.... (89)}$$

ويكون لمعامل التردد (A) وحدات ثابت السرعة k_r نفسها .

وبأخذ لوغارتيمات العلاقة السابقة ، نحصل على :

$$\ln k_r = \ln A - \frac{E^*}{RT} \qquad \text{.... (90)}$$

أو

$$\log_{10} k_r = \log_{10} A - \frac{E^*}{2.303\ RT} \qquad \text{.... (91)}$$

طرق تعيين الطاقة الفعالة :

يمكن تعيين الطاقة الفعالة للتفاعل بإحدى طريقتين :

(أ) الطريقة الأولى :

وتعتمد على قياس ثوابت السرعة للتفاعل عند مختلف درجات الحرارة ، وبرسم العلاقة بين $\log_{10} k_r$ ، 1/T نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $- E^* / 2.303\ R$.

مثال (6) :

في تجربة التميؤ القلوي ليوديد الإيثيل عند مدى من درجات الحرارة من 20°C إلى 80°C ، كانت النتائج التالية :

$10^3 k_r / dm^3 mol^{-1} s^{-1}$	0.100	0.335	1.41	3.06	8.13	21.1	50.1
Temperature / °C	20	30	40	50	60	70	80

احسب الطاقة الفعالة للتفاعل .

الحل :

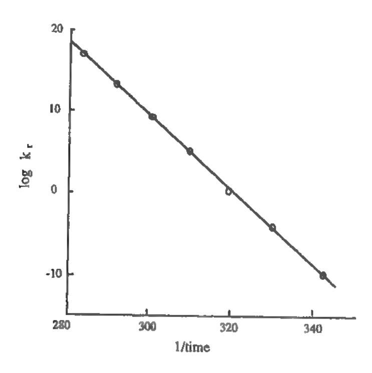
$\log_{10}(k_r / dm^3 mol^{-1} s^{-1})$	$\bar{4}.00$	4.525	$\bar{3}.015$	$\bar{3}.485$	3.910	$\bar{2}.325$	$\bar{2}.700$
Temperature	243	303	313	323	333	343	353
$10^3 K / T$	3.413	3.300	3.195	3.096	3.003	2.915	2.823

برسم العلاقة بين $\log_{10} k_r$ ، 1 / T في الشكل رقم (7 - 6) ، ومن ميل المنحنى تكون:

$$- E^* / 2.303\ R = - 4.7 \times 10^3\ K$$

$$\therefore E^* = 2.303 \times 8.314 \times 4.70 \times 10^3 \text{ Joule mol}^{-1}$$

$$= 90.0 \text{ KJ mol}^{-1}$$



شكل (6-7) : رسم بيانى للعلاقة بين $\log k_r$ مع $\frac{1}{T}$ للتميؤ القاعدى ليوديد الإيثيل .

(ب) الطريقة الثانية :

تشتمل هذه الطريقة على قياس ثابتى السرعة k_1 , k_2 للتفاعل عند درجتى حرارة مختلفتين T_1 , T_2 ، وبذلك يمكن تعيين الطاقة الفعالة كما يلى :

$$\frac{d\ln k_r}{dT} = \frac{E^*}{RT^2} \quad .... (92)$$

بتكامل هذه العلاقة ، نحصل على :

$$\int_{k_1}^{k_2} d\ln k_r = \frac{E^*}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad .... (93)$$

$$\therefore \left[\ln kr\right]_{k_1}^{k_2} = -\frac{E^*}{R}\left[\frac{1}{T}\right]_{T_1}^{T_2} \quad .... (94)$$

أو

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = -\frac{E^*}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \quad .... (95)$$

بمعنى أن

$$\log_{10}\frac{k_2}{k_1} = \frac{E^*}{2.303\ R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \quad \text{.... (96)}$$

أو

$$\log_{10}\frac{k_2}{k_1} = \frac{E^*}{2.303\ R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1\ T_2}\right] \quad \text{.... (97)}$$

ويمكن حساب معامل التردد (A) ، وذلك من الجزء المقطوع من المحور الصادى في العلاقة بين $\log_{10} k_r$ ، $1/T$ ، ولكن ذلك يتطلب تمديد الخط المستقيم على استقامته لمسافة طويلة حتى $(1/T = 0)$ ، ويمكن أيضاً الحصول على قيمة الثابت (A) بتطبيق علاقة أرهينيوس :

$$\log_{10} k_r = \log_{10} A - \frac{E^*}{2.303\ RT} \quad \text{.... (98)}$$

مثال (7) :

في المراحل الأولى للتفاعل الغازى بين الأمونيا وفوق أكسيد النيتروجين ، والتى تتبع تفاعلاً ثنائى الرتبة، كان ثابت السرعة عند 600 K هو $0.385\ dm^3mol^{-1}s^{-1}$، وعند درجة 716 K ، كان الثابت هو $16.0\ dm^3mol^{-1}s^{-1}$.

احسب الطاقة الفعالة E^* ، ومعامل التردد A للتفاعل .

الحـــل :

بالتعويض في المعادلة رقم (97) ، نصل إلى :

$$\log_{10}\left(\frac{16.0}{0.385}\right) = \frac{E^*}{2.303 \times 8.314}\left(\frac{716 - 600}{716 \times 600}\right)$$

$$\therefore E^* = \frac{1.619 \times 2.303 \times 8.314 \times 716 \times 600}{116}\ J\ mol^{-1}$$

$$= 114.8\ k\ j\ mol^{-1}$$

وباستخدام قيمة k_2 عند 716 K في المعادلة رقم (98) ، نحصل على :

$$\log_{10}\left(16.0 / dm^3mol^{-1}s^{-1}\right) = \log_{10} A - \frac{114800}{2.303 \times 8.314 \times 716}$$

$$\therefore\ A = 3.8 \times 10^9\ dm^3mol^{-1}s^{-1}$$

المتراكب الفعال

يعتبر المتراكب الفعال حالة وسطية في كل التفاعلات الكيميائية . ولكى يمكن استنباط معدل سير التفاعل نظرياً ، فلابد من وضع تصور لتركيب ذلك المتراكب الفعال.

نعتبر تفاعلاً بين ذرة A وجزئ ثنائى ذرة BC .

$$A + BC \longrightarrow AB + C \qquad ...... (99)$$

لكى يحدث تفاعل فإن الذرة تقترب A من الجزئ BC ، وكلما اقتربت A من BC ، يحدث تداخل إلكترونى ، وتزداد طاقة الوضع وتستمر فى الزيادة ؛ حتى نصل إلى التركيب C ...... B ...... A ثم بعد ذلك يوجد احتمالان ، وهما :

أ – إكمال التفاعل فى الاتجاه الأمامى ناحية تكوين النواتج ؛ أى الاتجاه لتكوين AB ، C .

ب – العـودة إلى الخلف فى اتجـاه المتـفـاعـلات ، وهو تكوين A ، BC ، ويطلق على المتراكب الوسطى اسم المتراكب الفعال ، وتتم هذه العملية فى الصورة التالية :

$$A + BC \rightleftharpoons [A .... B .... C] \longrightarrow AB + C \qquad .... (100)$$

وعند انفصال الذرة C لتعطى الجزئ AB ، فإن طاقة الوضع تقل أيضاً ، وبذلك تمثل الحالة الوسطية أو الحالة الفعالة أعلى طاقة وضع على مسار التفاعل . والرسم الذى يوضح العلاقة بين طاقة الوضع للأصناف المختلفة وخط سير التفاعل (مسار التفاعل) ، موضح فى الشكل رقم (7 - 7) ، ويكون التغير فى طاقة الوضع عند تكوين المتراكب الفعال من المتفاعلات ، وهى E_1^* تمثل الطاقة الفعالة للتفاعل الطردى (الأمامى) . وتكون E_{-1}^* هى الطاقة الفعالة للتفاعل العكسى (الخلفى) .

ويكون الفرق ΔE بين الكميتين E_1^* ، E_{-1}^*

$$\Delta E = E_1^* - E_{-1}^*$$

ممثلاً لحرارة التفاعل ككل . وحيث إنه فى المثال الحالى لا يوجد تغير فى العدد الكلى للجزيئات عند تحول المتفاعلات إلى نواتج ، وبالتالى لا يكون هناك تغير فى عامل الضغط ؛ فتكون ΔE هى نفسها ΔH .

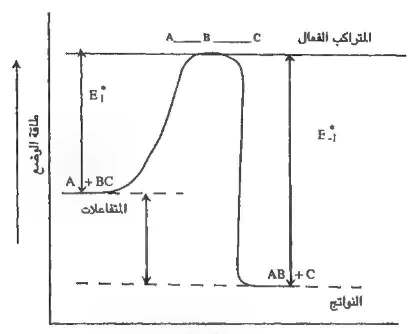
ويمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة التالية :

$$\Delta H = E_1^* - E_{-1}^*$$

وهناك حالتان ، وهما :

(أ) إذا كانت $E_1^* < E_{-1}^*$ تكون ΔH سالبة القيمة ، ويكون التفاعل من النوع الطارد للحرارة .

(ب) إذا كانت $E_1^* > E_{-1}^*$ تكون ΔH موجبة القيمة ، ويكون التفاعل من النوع الماص للحرارة .



شكل (7-7) : منحنى طاقات الوضع للتفاعل التالى

$$A + BC \longrightarrow AB + C$$

نظريات معدل التفاعل الكيميائى :

نظرية التصادم :

درست الحركية الكيميائية لكثير من التفاعلات فى الأوساط الغازية والسائلة . وعلى الرغم من صعوبة القياسات العملية فى الأوساط الغازية ، إلا أن الدراسة فى الأوساط الغازية ساعدت على الوصول إلى نظرية معدل التفاعل فى التفاعلات الغازية المتجانسة .

وتنص هذه النظرية على أنه لكى يتفاعل غاز A مع غاز آخر B ، لابد من حدوث تصادم بين جزيئات الغازين ونتيجة لذلك التصادم تتكسر بعض الروابط ، وتتكون روابط جديدة ، وبذلك نحصل على نواتج لهذا التفاعل . وتعتمد سرعة التفاعل الكيميائى على المعدل الذى تحدث به هذه التصادمات ، وهى عدد التصادمات التى تحدث فى وحدة الحجوم من وسط التفاعل لوحدة الزمن .

فإذا حدث تفاعل بين جزيئين من جزيئات الغاز A ، لينتج غازات C , D تبعاً للمعادلة التالية :

$$2A \longrightarrow C + D$$

من نظرية الحركة الغازات يكون معدل التصادم z_{AA} مساوياً للقيمة التالية :

$$z_{AA} = 2\,n^2\sigma^2\left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{....... (101)}$$

حيث n تركيز الغاز A معبراً عنه بعدد الجزيئات فى وحدة الحجوم من الغاز، وσ قطر التصادم ، وR الثابت العام للغازات ، وT درجة الحرارة المطلقة ، وM هى الكتلة المولارية للغاز .

أما إذا كان التفاعل بين جزيئين لغازين مختلفين A ، B ليعطى نواتج C ، D كما هو موضح فى المعادلة :

$$A + B \longrightarrow C + D \qquad .... (102)$$

ويكون معدل التصادمات z_{AB} هو :

$$z_{AB} = n_A \; n_B \; \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi RT}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad .... (103)$$

حيث إن n_A ، n_B تركيز الغازين A , B معبراً عنها بعدد الجزيئات فى وحدة الحجوم ، σ_{AB} هو متوسط قطر التصادم ، ويعطى بالقيمة :

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \qquad ..... (104)$$

أما μ فهى الكتلة المختزلة ، وتساوى :

$$\mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B} \qquad ..... (105)$$

ومن حسابات معدل التصادمات للغازات عند درجة حرارة وضغط معينين ، نجد أن عدداً قليلاً من التفاعلات الكيميائية يحدث عند كل تصادم . فعلى سبيل المثال ، نرى أن يوديد الهيدروجين ينحل عند درجة 700°K، ويكون معدل التصادم z_{2HI} هو $10^{34} m^{-3} s^{-1}$ ، أما سرعة انحلال الغاز فتصل إلى $10^{20} m^{-3} s^{-1}$ ؛ وهذا معناه أنه يحدث تفاعل كيميائى بمعدل منخفض عن معدل التصادمات ، وهذا واضح من أنه لكل 10^{14} تصادم يكون هناك تصادم واحد مؤثر ؛ أى ينتج عنه تفاعل .

ولكى يتم التفاعل ، لابد للجزيئات المتصادمة A ، B أن تكون لديها طاقة تزيد عن القيمة الحرجة E_C ، ولايتكون المتراكب الفعال إلا إذا حصلت المتفاعلات على طاقة تساوى أو تزيد عن هذه القيمة الحرجة ، ويعطى الكسر من الجزيئات الذى يمتلك طاقة أكبر من القيمة الحرجة Ec بالعلاقة التالية :

$$\exp(-E_C / RT) \qquad .... (106)$$

وتسمى هذه القيمة أيضاً بمعامل بولتزمان . ويكون الكسر من الجزيئات الذى يمتلك طاقة فعالة E^* ، وتدخل فى تفاعل هو :

$$\exp(-E^* / RT)$$

وتعطى سرعة التفاعل v وهى حاصل ضرب معدل التصادم وكسر الجزيئات المشتمل على طاقة تساوى أو تزيد عن طاقة التنشيط :

$$v = 2\, z_{AA} \exp\left(-E^* / RT\right) \qquad .... (107)$$

ويكون ثابت سرعة التفاعل K_r فى المعادلة التالية :

$$v = K_r [A]^2 = K_r n^2$$

لذلك ، فإن

$$\therefore K_r = \frac{v}{n^2} = \frac{2 z_{AA} \exp(-E^* / RT)}{n^2}$$

وبالتعويض عن z_{AA} بقيمتها من العلاقة (101) ، نحصل على :

$$K_r = 4 \sigma^2 \left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(-E^* / RT) \quad .... (108)$$

وتشبه العلاقة السابقة فى شكلها العام معادلة أرهينيوس السابق ذكرها ، وهى :

$$K_r = A \exp(-E^* / RT)$$

وبذلك يمكن حساب معامل التردد (A) من نظرية التصادم

$$\therefore A = 4 \sigma^2 \left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \quad .... (109)$$

وبتطبيق نظرية التصادم على تفاعل بين جزيئين مختلفين ، كما فى المعادلة التالية:

$$A + B \longrightarrow C + D$$

$$\therefore v = z_{AB} \exp(-E^* / RT) \quad .... (110)$$

وتعطى معادلة السرعة بالعلاقة :

$$v = K_r [n_A][n_B]$$

ويمكن كتابة ثابت السرعة K_r بالعلاقة التالية :

$$K_r = \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8 \pi RT}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(-E^* / RT) \quad .... (111)$$

ومنها يمكن الحصول على صورة أخرى لمعامل التردد A :

$$\therefore A = \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8 \pi RT}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \quad .... (112)$$

2 – نظرية المعدل المطلق :

تعتبر نظرية المعدل المطلق تطويراً لنظرية التصادم ، وهى تفترض أن التنشيط الكيميائى للمتفاعلات يتم بالتصادم بين الجزيئات المتفاعلة ، وتتطلب تعاملاً أكثر حكمة عن تلك التى استخدمت نظرية الحركة للغازات . وللحصول على تعبير آخر عن معامل التردد (A) ، تستخدم الديناميكا الحرارية الإحصائية . وتقاس سرعة التفاعل الكيميائى طبقاً لنظرية المعدل المطلق ، بمعدل مرور المتراكب الفعال خلال مرحلته الانتقالية .

وعلى الرغم من عدم ثبات الحالة الوسطية ميكانيكيًا ، إلا أنها تعامل ثرموديناميكيًا بالطريقة المعتادة . وتعتمد هذه النظرية على فرضية الاتزان ؛ بمعنى أن الحالة الوسطية هي متراكب سبق له أن كان متفاعلات أو نواتج .

فالاتزان موجود بين المتفاعلات A ، B والمتراكب الفعال X^* ، ويوجد اتزان آخر بين النواتج C ، D ، والمتراكب الفعال X^* كما يلي :

$$A + B \rightleftharpoons X^* \rightleftharpoons C + D$$

التعبير الثرموديناميكي لمعادلة أو قانون السرعة :

يرتبط ثابت الاتزان K للتفاعل الكيميائي بالتغير في الطاقة الحرة ΔG بالعلاقة التالية :

$$K = \exp\left(- \Delta G / RT\right) \qquad ...... (113)$$

وحيث إن K هي النسبة بين ثابتي السرعة النوعي k_1 / k_{-1}

$$\therefore \ln k_1 - \ln k_{-1} = - \Delta G / RT \qquad ..... (114)$$

ويمكن التعبير عن ثابتي السرعة كالتالي :

$$\ln k_1 = - \frac{\Delta G_1}{RT} + \text{constant} \qquad ..... (115)$$

$$\ln k_{-1} = - \frac{\Delta G_{-1}}{RT} + \text{constant} \qquad ..... (116)$$

حيث إن ΔG_1 ، ΔG_{-1} هي التغير في الطاقة الحرة لكلا التفاعلين الأمامي والخلفي على الترتيب : ففي التفاعل التالي :

$$A + B \rightleftharpoons X^* \rightleftharpoons \text{products}$$

وجد أن هناك حالة اتزان بين المتفاعلات والمتراكب الفعال ، فإذا كانت ΔG^* هي الفرق في الطاقة الحرة بين المتراكب الفعال والمتفاعلات ، نحصل على سرعة التفاعل كالآتي :

$$\ln k_r = - \frac{\Delta G^*}{RT} + \text{constant} \qquad ..... (117)$$

وبإعادة الترتيب ، تكتب العلاقة السابقة في الصورة التالية :

$$k_r = \nu \exp\left(- \Delta G^* / RT\right) \qquad ..... (118)$$

وباستخدام الثرموديناميكا الإحصائية ، نجد أن $\nu = \frac{KT}{h}$ حيث K هو ثابت بولتزمان ، وh هي ثابت بلانك . لذا نحصل على العلاقة التالية :

$$k_r = \frac{KT}{h} \exp\left(- \Delta G^* / RT\right) \qquad ..... (119)$$

أو

$$k_r = \frac{KT}{h} K^* \qquad ..... (120)$$

حيث K^* هو ثابت الاتزان بين المتفاعلات والمتراكب الفعال .

ومن قوانين الديناميكا الحرارية ، نجد أنه للتفاعل الكيميائي تكون :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

فيمكن كتابة العلاقة (118) فى الصورة التالية :

$$k_r = \frac{KT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{K}\right) \exp\left(\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \qquad ..... (121)$$

حيث إن ΔH^* هى إنثالبى التنشيط ، ΔS^* هى أنتروبى التنشيط وترتبط طاقة التنشيط بإنثالبى التنشيط بالعلاقة التالية :

$$\Delta H^* = E^* - nRT \qquad ..... (122)$$

حيث (n = 1) للتفاعلات أحادية الجزيئية الغازية ، ولكل التفاعلات التى تتم فى أوساط سائلة ، وتساوى (n = 2) للتفاعلات ثنائية الجزيئية الغازية .

ويمكن كتابة قانون السرعة بمعلومية أنتروبى التنشيط وطاقة التنشيط .

فى التفاعلات الغازية أحادية الجزيئية ، وكذا التفاعلات فى الأوساط السائلة ، يعبر عن ثابت السرعة k_r للتفاعل بالقيمة التالية :

$$k_r = \frac{KT}{h} \exp\left(1 + \frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(\frac{-E^*}{RT}\right) \qquad ..... (123)$$

فى التفاعلات ثنائية الجزيئية حيث (n = 2) تكون Kr كما يلى :

$$k_r = \frac{KT}{h} \exp\left(2 + \frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(\frac{-E^*}{RT}\right) \qquad ..... (124)$$

وبمقارنة المعادلة رقم (124) بمعادلة أرهينيوس ، نحصل على معامل التردد (A) للتفاعلات ثنائية الجزيئية كما يلى :

$$A = \frac{KT}{h} \exp\left(2 + \frac{\Delta S^*}{R}\right) \qquad ..... (125)$$

ويمكن كتابة المعادلة فى الصورة العامة التالية ، وفيها يكون معامل التردد (A) مرتبطاً بأنتروبى التنشيط :

$$A = \frac{KT}{h} \exp\left(n + \frac{\Delta S^*}{R}\right) \qquad ..... (126)$$

حيث ترمز n الجزيئية للتفاعل المدروس

التفاعلات المتضمنة ذرات منفردة أو شقوقاً حرة :

كان الاعتقاد فيما مضى أن كل التفاعلات تحدث فى خطوة واحدة . واتضح – فيما بعد – أن معظم التفاعلات الكيميائية تتم على خطوات ، وقد وجد أن كثيراً من التفاعلات تتكون فيها متراكبات وسطية مثل الذرات المنفردة أو الشقوق الحرة ، ويكون الشق الحر عبارة عن ذرة أو جزئ يحتوى على إلكترون منفرد أو أكثر ، وبالتالى تكون الشقوق الحرة بارامغناطيسية ، ومن ثم يكون نشاطها عالياً .

ويمكن تقسيم التفاعلات إلى ثلاثة أنواع ؛ تبعاً لنوع السلسلة المتكونة :

(i) تفاعلات غير متسلسلة .

(ii) تفاعلات متسلسلة خطية .

(iii) تفاعلات متسلسلة متفرعة .

(i) التفاعلات غير متسلسلة :

فى هذا النوع يكون هناك مركز نشط مثل الشق الحر أو الجزئ .. وهذا التفاعل يعطى مركبًا وسطيًا ، تتكون بعده النواتج ، والمثال على ذلك هو إضافة اليود إلى الأسيتون ، فى وسط حمضى .

$$CH_3CO\,CH_3 \xrightarrow{acid} CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} = CH_2 + I_2 \longrightarrow$$

$$CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}I\,CH_2I \longrightarrow HI + CH_3\,COCH_2I \qquad ......(127)$$

(ii) تفاعلات المتسلسلة الخطية :

فى هذا النوع من التفاعلات ، يمر التفاعل بثلاث مراحل :

(أ) تنشيط السلسلة .

(ب) نمو أو انتشار السلسلة .

(جـ) إيقاف نمو السلسلة ونهاية التفاعل .

(أ) تنشيط السلسلة :

تتم تلك المرحلة ، وذلك بإحداث كسر فى الرابطة الضعيفة المتفاعل ، وتكوين ما يسمى بالشق الحر أو الذرة المفردة ، والذى يعتبر حاملاً للسلسلة فيما بعد .

(ب) نمو أو انتشار السلسلة :

فى هذه الخطوة يهاجم الشق الحر أحد المتفاعلات لينتج أحد النواتج وشقا حراً آخر . وهذا الأخير يتفاعل ليعطى شقا حراً جديداً ، ويهاجم بدوره أحد المتفاعلات .. وهكذا تستمر هذه المرحلة فى تكوين أحد النواتج وحاملاً للسلسة .

(جـ) إيقاف نمو السلسلة ونهاية التفاعل :

تختفى فى هذه المرحلة الشقوق الحرة من وسط التفاعل ، وذلك إما بتفاعلها مع بعضها البعض ، أو بإعادة ترتيب الشق بحيث ينتج جزئ عادى ، وتتحطم بذلك حاملات السلسلة وينتهى التفاعل .

(iii) تفاعلات المتسلسلة المتفرعة :

فى بعض التفاعلات خصوصاً التى تحدث عند أكسدة الهيدروكربونات فى وسط غازى ، يستمر تكوين الشقوق الحرة بكثافة كبيرة ، وذلك عندما يتفاعل الشق الحر لينتج شقين آخرين أو أكثر ، مثل ما يحدث فى تفاعل الهيدروجين مع الأكسوجين كما يلى :

$$H^{\cdot} + O_2 \longrightarrow OH^{\cdot} + O: \qquad \text{....... (128)}$$

$$O: + H_2 \longrightarrow OH^{\cdot} + H^{\cdot} \qquad \text{....... (129)}$$

وفى هذه التفاعلات ، تزداد أعداد الشقوق الحرة بطريقة مستمرة ، وتزداد بالتالى سرعة التفاعل فى وقت قصير ، وقد يؤدى ذلك إلى حدوث انفجار .

3 - نظرية الحالة الثابتة أو الدائمة :

فى التفاعلات المتسلسلة الخطية ، يمكن الوصول إلى حالة الثبات بطريقة سريعة حيث إنه يزداد تركيز الشقوق الحرة فى بداية التفاعل ثم تصل إلى مرحلة يبقى فيها تركيز الشقوق الحرة ثابتاً ولا يتغير مع الزمن؛ بمعنى أن :

$$\frac{d\,[\text{Radical}]}{dt} = 0$$

وهذه النظرية ساعدت كثيراً فى اشتقاق معادلة أو قانون السرعة نظرياً ، من ميكانيكية التفاعل :

أ- تفاعل الهيدروجين مع البروم : H_2 / Br_2

يعتبر تفاعل الهيدروجين مع البروم عند درجة حرارة تتراوح بين 300°C - 200 من النوع المتسلسل الخطى. وقد وجد أن هناك توافقاً كبيراً بين قانون السرعة المشتق من الميكانيكية المقترحة للتفاعل ، والقانون المستنتج من النتائج العملية .

ووجد أن قانون السرعة للتفاعل يتبع المعادلة التالية :

$$\frac{d[HBr]}{dt} \quad \frac{k_2[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k^{\cdot}\,[HBr]/[Br_2]} \qquad \text{...... (130)}$$

وقد اقترحت ميكانيكية التفاعل ، وشملت خمس خطوات :

$$Br_2 \xrightarrow{k_1} Br^{\cdot} + Br^{\cdot} \qquad \text{(initiation)}$$

$$Br^{\bullet} + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H^{\bullet} \qquad \text{(propagation)}$$

$$H^{\bullet} + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br^{\bullet} \qquad \text{(propagation)}$$

$$H^{\bullet} + HBr \xrightarrow{k_{-2}} H_2 + Br^{\bullet} \qquad \text{(inhibition)}$$

$$Br^{\bullet} + Br^{\bullet} \xrightarrow{k_{-1}} Br_2 \qquad \text{(termination)}$$

وتتمثل في هذا التفاعل كل صفات التفاعلات المسلسلة الخطية ، والخطوة الرابعة هي خطوة غير عادية ؛ حيث يهاجم الشق الحر أحد نواتج التفاعل .

حاملات السلسلة في هذا التفاعل هي ذرات الهيدروجين وذرات البروم المنفردة ، ويتم تكوينها باستمرار في خطوات الانتشار أو النمو . ولإثبات صحة ميكانيكية التفاعل المقترحة ، وأنها متماشية مع النتائج العملية ، يجب اشتقاق قانون السرعة من ميكانيكية التفاعل . ولاشتقاق هذا القانون ، نتبع الخطوات التالية :

1 – يعبر عن سرعة التفاعل بسرعة تكوين غاز بروميد الهيدروجين ، وتعطى بالعلاقة التالية :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br^{\bullet}][H_2] + k_3[H^{\bullet}][Br_2] - k_{-2}[H^{\cdot}][HBr] \qquad \text{........ (131)}$$

2 – بتطبيق نظرية الحالة الثابتة لكل من $[Br^{\cdot}]$, $[H^{\cdot}]$ نحصل على :

$$\frac{d[Br^{\bullet}]}{dt} = 2k_1[Br_2] - k_2[Br^{\bullet}][H_2] + k_3[H^{\bullet}][Br_2] + k_{-2}[H^{\bullet}][HBr] - 2k_{-1}[Br^{\bullet}]^2 = 0 \qquad \text{.... (132)}$$

$$\frac{d[H^{\bullet}]}{dt} = k_2[Br^{\bullet}][H_2] - k_3[H^{\bullet}][Br_2] - k_{-2}[H^{\cdot}][HBr] = 0 \qquad \text{..... (133)}$$

3 – بإضافة المعادلة (132) إلى المعادلة (133) ؛ نحصل على المعادلة التالية :

$$2k_1[Br_2] - 2k_{-1}[Br^{\bullet}]^2 = 0 \qquad \text{..... (134)}$$

لذا نحصل على :

$$[Br^{\bullet}] = (k_1/k_{-1})^{\frac{1}{2}} [Br_2]^{\frac{1}{2}} \qquad ..... (135)$$

من المعادلة (135) ، نحصل على تركيز ذرة الهيدروجين كما يلي :

$$[H^{\bullet}] = \frac{k_1 [H_2][Br^{\bullet}]}{k_3[Br_2] + k_{-2}[HBr]} \qquad ..... (136)$$

بالتعويض في المعادلة (136) من المعادلة (135) عن تركيز ذرة البروم $[B_r^{\bullet}]$:

$$[H^{\bullet}] = \frac{k_2 (k_1/k_{-1})^{\frac{1}{2}} [H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{k_3 [Br_2] + k_{-2} [HBr]} \qquad ..... (137)$$

ويمكن تبسيط المعادلة (131) بإضافة المعادلة (133) إليها ؛ لتعطى العلاقة التالية :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = 2k_3 [H^{\bullet}][Br_2] \qquad ..... (138)$$

بالتعويض عن المعادلة (137) في المعادلة (138) ، نحصل على :

$$\frac{d[HBr]}{dt} \frac{2 k_3 k_2 (k_1/k_{-1})^{\frac{1}{2}} [H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}} [Br_2]}{k_3 [Br_2] + k_{-2} [HBr]} \qquad .... (139)$$

بقسمة البسط والمقام في المعادلة (139) على $K_3 [B_{r2}]$ نحصل على المعادلة التالية :

$$\frac{d[HBr]}{dt} \frac{2 k_2 (k_1/k_{-1})^{\frac{1}{2}} [H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k_{-2} [HBr]/k_3 [Br_2]} \qquad .... (140)$$

ويمكن القول بأن المعادلة (140) تشبه المعادلة (130) ، عندما تكون

$$k = 2 k_2 (k_1/k_{-1})^{\frac{1}{2}} , \; k^{-*} = k_{-2}/k_3$$

ب – الانحلال الحرارى للأسيتالدهيد CH_3CHO :

الشقوق الحرة هى حاملات السلاسل فى هذا النوع من التفاعلات ، ورتبة هذا التفاعل هى (1.5) ، وتتضمن الميكانيكية المقترحة لهذا التفاعل ست خطوات :

$$(1)\; CH_3CHO \xrightarrow{k_1} CH_3^{\bullet} + CHO^{\bullet} \qquad .... (141)$$

$$(2)\; CH_3^{\bullet} + CH_3CHO \xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_3CO^{\bullet} \qquad .... (142)$$

$$(3)\; CH_3CO^{\bullet} \xrightarrow{k_3} CH_3^{\bullet} + CO \qquad .... (143)$$

$$(4)\ CHO^{\bullet} \xrightarrow{k_4} CO + H^{\bullet} \qquad .... (144)$$

$$(5)\ H^{\bullet} + CH_3CHO \xrightarrow{k_5} H_2 + CH_3CO^{\bullet} \qquad .... (145)$$

$$(6)\ CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \xrightarrow{k_6} C_2H_6 \qquad .... (146)$$

1 – خطوة التنشيط تنتج شقى الميثيل والفورمايل .

2 – تتفاعل شقوق الميثيل مع الأسيتالدهيد لتعطى الميثان وشق الأسيتيل .

3 – تنحل شقوق الأسيتيل والفورمايل فى تفاعلات أحادية الجزيئية ؛ لتعطى أول أكسيد الكربون وشق الميثيل وذرة الهيدروجين المنفردة .

4 – خطوة إيقاف نمو السلسلة ، وتتضمن تكوين غاز الإيثان . من نواتج هذا التفاعل : الميثان – أول أكسيد الكربون – الهيدروجين – غاز الإيثان .

وقد وجد أن معادلة أو قانون السرعة المستنبطة من التجارب المعملية هى على الصورة التالية :

$$\frac{-d\left[CH_3CHO\right]}{dt} = k\left[CH_3CHO\right]^{3/2} \qquad .... (147)$$

لإثبات صحة الميكانيكية المقترحة ، يمكن استنتاج قانون السرعة من ميكانيكية التفاعل السابق ذكرها .

يعطى معدل انحلال الأسيتالدهيد بالمعادلة التالية :

$$\frac{-d\left[CH_3CHO\right]}{dt} = k_1\left[CH_3CHO\right] + k_2\left[CH_3^{\bullet}\right]\left[CH_3CHO\right] + k_5\left[H^{\bullet}\right]\left[CH_3CHO\right] \qquad ...... (148)$$

وبتطبيق نظرية الحالة الثابتة على كل الشقوق الناتجة فى ميكانيكية التفاعل المقترحة نحصل على :

$$\frac{d\left[CH_3^{\bullet}\right]}{dt} = k_1\left[CH_3CHO\right] - k_2\left[CH_3^{\bullet}\right]\left[CH_3CHO\right] + k_3\left[CH_3CO^{\bullet}\right] - 2k_6\left[CH_3^{\bullet}\right]^2 = 0 \qquad ..... (149)$$

$$\frac{d\left[CHO^{\bullet}\right]}{dt} = k_1\left[CH_3CHO\right] - k_4\left[CHO^{\bullet}\right] = 0 \qquad .... (150)$$

$$\frac{d\left[CH_3CO^{\bullet}\right]}{dt} = k_2\left[CH_3^{\bullet}\right]\left[CH_3CHO\right] - k_3\left[CH_3CO^{\bullet}\right] + k_5\left[H^{\bullet}\right]\left[CH_3CHO\right] = 0 \qquad .... (151)$$

$$\frac{d\left[H^{\bullet}\right]}{dt} = k_4\left[CHO^{\bullet}\right] - k_5\left[H^{\bullet}\right]\left[CH_3CHO\right] = 0 \qquad .... (152)$$

بضم المعادلتين (150) ، (152) ، نحصل على :

$$\left[H^{\bullet}\right] = k_1 / k_5 \qquad .... (153)$$

بالإضافة إلى ذلك ، عند جمع المعادلة (149) ، (151) نجد أن :

$$k_1 [CH_3CHO] - 2k_6 [CH_3^{\cdot}]^2 + K_5 [H^{\cdot}][CH_3CHO] = 0 \quad ...... (154)$$

بالتعويض بالمعادلة (153) في المعادلة (154) :

$$\therefore 2k_1 [CH_3CHO] = 2k_6 [CH_3^{\cdot}]^2 \quad .... (155)$$

$$[CH_3^{\cdot}] = (k_1 / k_6)^{\frac{1}{2}} [CH_3CHO]^{\frac{1}{2}} \quad .... (156)$$

بالتعويض عن المعادلتين (153) ، (156) في المعادلة (158) ، نحصل على ما يأتي :

$$\frac{-d[CH_3CHO]}{dt} = 2k_1 [CH_3CHO] + k_2 (k_1 / k_6)^{\frac{1}{2}} [CH_3CHO]^{\frac{1}{2}} \quad ... (157)$$

وحيث إن الخطوة الأولى (الابتدائية) تكون بطيئة ؛ مقارنة بخطوات النمو أو الانتشار ، نحصل على المعادلة التالية :

$$-\frac{d[CH_3CHO]}{dt} = k_2 (k_1 / k_6)^{\frac{1}{2}} [CH_3CHO]^{3/2} \quad ... (158)$$

وذلك يتفق مع قانون السرعة الذي حصلنا عليه بالتجربة . ومن خصائص هذا التفاعل أن الطاقة الكلية الفعالة تقل كثيراً عن الطاقة اللازمة لكسر الرباط (c - c) في الخطوة الابتدائية (خطوة تنشيط السلسلة) ، ويتضح هذا من عملية التحلل الحراري للأسيتالدهيد من المعادلة (158) نجد أن :

$$k_r = k_2 (k_1 / k_6)^{\frac{1}{2}}$$

وبمعلومية معامل التردد والطاقة الفعالة في الخطوات المنفردة ، نحصل على العلاقة التالية :

$$k_r = A_2 \exp(-E_2^* / RT) \frac{A_1 \exp(-E_1^* / RT)^{\frac{1}{2}}}{A_6 \exp(-E_6^* / RT)^{\frac{1}{2}}} \quad ... (159)$$

$$k_r = A_2 \left(\frac{A_1}{A_6}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-\left[E_2^* + \frac{1}{2}(E_1^* - E_6^*)\right]}{RT}\right) \quad .... (160)$$

وبالتالي تكون الطاقة الفعالة الكلية هي :

$$E^* = E_2^* + \frac{1}{2}(E_1^* - E_6^*) \quad .... (161)$$

وحيث إن الطاقة الفعالة للخطوة الابتدائية هي 332 كيلو جو / مول ، والطاقة الفعالة للخطوة النهائية (إيقاف النمو في السلسلة) هي الصفر يمكن حساب E^* ، من معرفة قيمة E_2^* .

ومن قياسات التكسير الضوئي للأسيتالدهيد ، أمكن حساب قيمة E_2^* ، ووجدت أنها تساوي 32 kJ / mole ، وبالتعويض في المعادلة (161) نحصل على قيمة E^* كالتالي :

$$E^* = 32 + \frac{1}{2}(332 - 0) = 198 \text{ kJ / mole}$$

وهى تتفق إلى درجة كبيرة مع تلك القيمة الناتجة عملياً ، وهى 193 كيلو جول/مول، وهكذا وجد أنها تقل كثيراً عن تلك القيمة اللازمة لكسر الرباط (c - c) لجزئ الأسيتالدهيد .

الحفـز : Catalysis

العامل الحفاز هو مادة تغير (تزيد أو تقلل) من سرعة التفاعل ، دون أن تدخل فى التفاعل . والعامل الحفاز يمتاز بأنه يمكن استرجاعه بعد التفاعل ، دون أن يعتريه أى تغير يذكر. فمثلاً ، يمكن تحضير الأكسوجين بتسخين كلورات البوتاسيوم $(KClO_3)$، ويمكن أن تستخدم كمية صغيرة من ثانى أكسيد المنجنيز كعامل حفاز فى هذا التفاعل . وفى وجود ثانى أكسيد المنجنيز ، يكون التفاعل سريعاً ، ويتم الانحلال بسرعة عند درجات حرارة منخفضة .

$$2\,KClO_3\,(s) \xrightarrow[heat]{MnO_2} 2\,KCl\,(l) + 3\,O_2\,(g) \qquad .....\,(161)$$

يكتب العامل الحفاز فوق السهم الموجود فى المعادلة ؛ حيث إنه لا يدخل ضمن المتفاعلات فى المعادلة . التفاعل المحفز يسلك مساراً يختلف عن التفاعل غير المحفز ؛ فعلى سبيل المثال إذا أخذنا فى الاعتبار تفاعلاً يحدث بالتصادم بين جزيئات X ، Y ممثلاً بالمعادلة التالية :

$$X + Y \longrightarrow XY$$

فإن التفاعل المحفز يمكن أن يتم على خطوتين :

$$X + C \longrightarrow XC \qquad ....\,(162)$$

$$XC + Y \longrightarrow XY + C \qquad ....\,(163)$$

حيث إن C هو العامل الحفاز . من الملاحظ أن العامل الحفاز استهلك فى الخطوة الأولى واسترجع فى الخطوة الثانية . ويمكن استخدامه مرة أخرى . ويمكن استخدام كمية صغيرة منه ، تكون كافية لتحفيز التفاعل ، ويكون عمل الحفاز هو فتح مسار جديد يحدث فيه التفاعل . وفى العادة يكون المسار الجديد له طاقة تنشيط أقل كثيراً من المسار غير المحفز ، وهذا يؤدى إلى زيادة سرعة التفاعل المحفز . ويلاحظ أن حرارة التفاعل ΔH للتفاعل المحفز هى نفسها ΔH للتفاعل غير المحفز .

وفى التفاعلات الانعكاسية ، يكون فعل العامل الحفاز على التفاعلات العكسية هو نفسه على التفاعل الأمامى ، وتقل طاقة التنشيط للتفاعل العكسى بالقدر نفسه الذى تقل به طاقة التنشيط للتفاعل الأمامى .

والحفز المتجانس يكون فيه الحفاز من صنف المتفاعلات نفسه ، والمثال على ذلك فى الأوساط الغازية هو تأثير غاز الكلور على انحلال ثنائى نيتروجين الأكسيد . وثنائى نيتروجين الأكسيد N_2O يكون خاملاً عند درجة حرارة الغرفة ولكن عند 600°C ينحل تبعاً للمعادلة التالية :

$$2\,N_2O_{(g)} \longrightarrow 2\,N_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \qquad ......\,(164)$$

يتم التفاعل غير المحفز على خطوات كما يلى :

$$N_2O_{(g)} \longrightarrow N_{2\,(g)} + O_{(g)} \qquad ......(165)$$

1 – نتيجة التصادمات بين الجزيئات تكتسب بعض جزيئات الغاز طاقة كافية لكسر الرابطة بين N_2 ، O ، كما فى التفاعل السابق .

2 – حيث إن الأكسوجين الذرى له نشاط عالٍ ، فإن ذرات الأكسوجين تتحد مع جزيئات أخرى من N_2O :

$$O_{(g)} + N_2O_{(g)} \longrightarrow N_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \qquad ....(166)$$

يكون الناتج النهائى هو غاز الأكسوجين وغاز النيتروجين ، ويعتبر غاز الأكسوجين الذرى منتجاً وسطياً، وليس منتجاً نهائياً . وقد وجد أن طاقة التنشيط لهذا التفاعل غير المحفز تصل إلى 240 كيلو جول/مول .

يمكن لهذا التفاعل أن يحفز بكمية قليلة من غاز الكلور ، ويسلك التفاعل فى هذه الحالة مساراً مختلفاً عن المسار السابق ، ويحدث ذلك فى الخطوات التالية :

1 – عند درجة حرارة التجربة ، وخصوصا فى وجود ضوء الشمس ، تتحل بعض جزيئات غاز الكلور إلى ذرات كلور

$$Cl_{2\,(g)} \longrightarrow 2\,Cl_{(g)}$$

2 – يتفاعل الكلور الذرى وبسرعة مع جزيئات N_2O .

$$2\,N_2O_{(g)} + 2\,Cl_{(g)} \longrightarrow 2\,N_{2\,(g)} + 2\,ClO_{(g)} \qquad ....(167)$$

3 – تتحل جزيئات ClO الضعيفة الثبات كما يلى :

$$2\,ClO_{(g)} \longrightarrow Cl_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \qquad .....(168)$$

يلاحظ أن العامل الحفاز (Cl_2) يعود إلى حالته الأصلية فى الخطوة الأخيرة ، وتكون النواتج النهائية لهذا التفاعل هى $(2\,N_2\ ,\ O_2)$ ، وهى النواتج نفسها فى التفاعل غير المحفز . ويلاحظ أن كلاً من Cl ، ClO ليسوا نواتج ؛ لأنه تم استهلاكها فى الخطوات التى تلت تكوينها ، وقد وجدت طاقة التنشيط للتفاعل المحفز بالكلور أنها 140 كيلو جول / مول ، وهى أقل من طاقة التنشيط للتفاعل غير المحفز .

فى الحفز غير المتجانس ، لا يكون العامل الحفاز من صنف المتفاعلات نفسه . ويحدث امتزاز للمواد المتفاعلة على سطح الحفاز ، ويحدث التفاعل على سطح العامل الحفاز . والامتزاز عملية تلتصق فيها جزيئات الأصناف المتفاعلة على سطح الحفاز ، ويستخدم الفحم النباتى – على سبيل المثال – فى الأقنعة المستخدمة للوقاية من الغازات السامة . ويحدث الحفز غير المتجانس فى الغالب خلال عملية الامتزاز الكيميائى، والتى يحدث فيها أن تلتصق على سطح الحفاز (جزيئات الغاز الممتز) ، وذلك بروابط تشبه فى قوتها الروابط الموجودة فى المركبات الكيميائية .

وعند تكوين مثل هذه الروابط ، فإنه تحدث للجزيئات الممتزة تغيرات فى الترتيب الإلكترونى . وبعض هذه الروابط تستطيل وتضعف ، وفى بعض الأحيان يحدث كسر فى مثل هذه الروابط .

فعلى سبيل المثال ، تمتز جزيئات الهيدروجين على سطح البلاتين أو البالاديوم أو النيكل أو على سطح العناصر الأخرى على هيئة ذرات هيدروجين . ولذا تعمل كلتها مركبات وسطية فى التفاعلات المحفزة السطحية . ويمكن لانحلال غاز ثنائى نيتروجين الأكسيد أن يحفز فى وجود الذهب كعامل حفاز ، ويمكن كتابة الخطوات التى يتم بها الحفز كما يلى :

1 - تمتز جزيئات غاز $N_2O_{(g)}$ على سطح الذهب .

$$N_2O_{(g)} \longrightarrow N_2O\ (on\ Au) \qquad ......(169)$$

2 - تضعف الرابطة بين ذرة الأكسوجين وذرة النيتروجين القريبة منها (المجاورة لها) ، وذلك عندما ترتبط ذرة الأكسوجين بالذهب ، وبمعنى أصح تنكسر الرابطة N —— O ، وينطلق غاز النيتروجين على هيئة جزيئات الغاز .

$$N_2O\ (on\ Au) \longrightarrow N_{2\,(g)} + O\ (on\ Au) \qquad ......(170)$$

3 - تتحد ذرتا الأكسوجين الموجودتان على سطح الذهب لتكونا جزئ الأكسوجين، الذى ينطلق إلى الوسط الغازى ، تاركاً سطح الذهب .

$$O\ (on\ Au) + O\ (on\ Au) \longrightarrow O_{2\,(g)} \qquad ....(171)$$

وطاقة التنشيط لهذا التفاعل هى 120 كيلو جول / مول ، وهى أقل من طاقة التنشيط للتفاعل غير المحفز أو التفاعل المحفز بالكلور .

وقد وجد أن الخطوة الثانية فى ميكانيكية التفاعل المحفز بالذهب هى الخطوة المحددة لسرعة التفاعل . وتتناسب سرعة هذه الخطوة مع الكسر من سطح الذهب الذى يمتز على سطحه جزيئات من N_2O . إذا كان نصف سطح الذهب مغطى بالغاز، فإن الخطوة الثانية تكون أسرع مما لو كان السطح مغطى ربعه بالغاز فقط ، وهذا الكسر من السطح المغطى يتناسب تناسباً طردياً مع ضغط الغاز $N_2O_{(g)}$. إذا كان الضغط منخفضاً ، فإن الجزء المغطى بالغاز يكون صغيراً ، وتكون سرعة التفاعل متناسبة مع تركيز غاز $N_2O_{(g)}$ ، ويكون الانحلال تفاعلاً أحادى الرتبة

$$rate = k\left[N_2O\right] \qquad ....(172)$$

عند ضغوط عالية من N_2O ، يتغطى سطح الذهب بالغاز تماما ، وفى هذه الحالة يكون الكسر من السطح = 1 . وعند هذه الظروف ، تصير رتبة التفاعل صفر ؛ بمعنى أن سرعة التفاعل لا تتأثر بالتغير فى تركيز غاز $N_2O_{(g)}$:

$$rate = k \qquad ....(173)$$

تتحدد نشاطية العامل الحفاز بالتركيب الإلكترونى وترتيب الذرات للمتفاعلات الموجودة على سطح الحفاز . ويعتقد أن العيوب الموجودة فى الشبكة البللورية للحفاز الصلب ، وعدم انتظام التركيب البللورى تكون مراكز نشطة للحفاز .

يمكن لسطوح بعض العوامل الحفازة أن تتغير بإضافة بعض المواد ، التى تسمى منشطات الحفز ، وهى تزيد من نشاط الحفاز .

وفى تخليق النوشادر :

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \xrightarrow[\text{(Kor v)}]{Fe} 2NH_{3(g)} \quad .... (174)$$

يزيد من نشاطية الحديد كعامل حفاز وجود كميات قليلة من البوتاسيوم أو الفاناديوم .

وعلى جانب آخر ، توجد بعض المواد التى تقلل من نشاط الحفاز ، وتسمى مسممات الحفز . ومن أمثلة مسممات الحفز نجد أن وجود كميات قليلة من الزرنيخ تقلل قدرة البلاتين كعامل حفاز ، وذلك فى تحضير ثالث أكسيد الكبريت من ثانى أكسيد الكبريت .

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \xrightarrow{pt} 2SO_{3(g)} \quad .... (175)$$

تتكون زرنيخات البلاتين على سطح البلاتين ، وتوقف نشاطه الحفزى .

وتتميز العوامل الحفازة بنوعيتها فى النشاطية . فى بعض الأحيان يمكن لمادة ما أن تحفز تخليق مجموعة من النواتج من بعض المتفاعلات ، بينما يمكن لمادة أخرى أن تحفز تخليق مجموعة أخرى من النواتج ، وذلك من المتفاعلات السابقة نفسها ، والمثال على ذلك هو أنه يمكن لخليط من أول أكسيد الكربون والهيدروجين أن يتفاعلا ؛ لينتجا مخلوطاً من الهيدروكربونات ، أحدهما هو الميثان CH_4 .

$$CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \xrightarrow{Ni} CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \quad .... (176)$$

وعلى جانب آخر يتكون الميثانول (الكحول الميثيلى) ؛ نتيجة اتحاد أول أكسيد الكربون والهيدروجين ، عندما يستخدم خليطاً من أكاسيد الخارصين والكروم تبعاً للمعادلة التالية :

$$CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \xrightarrow{ZnO / Cr_2O_3} CH_3OH_{(g)} \quad .... (177)$$

والعوامل الحفازة المستخدمة فى العمليات الطبيعية تسمى الإنزيمات ، وتتضح أهمية الإنزيمات فى بعض العمليات الحيوية التى يقوم بها جسم الإنسان ، والتى لها أهمية كبيرة لحياة الإنسان .

ومن أمثلة هذه العمليات : الهضم ، التنفس ، تخليق الخلية . وتوجد آلاف من الإنزيمات ، لكل منها فعالية معينة فى عملية حيوية معينة .

أسئلة ومسائل عامة

1 - تخير الإجابة الصحيحة فيما يلي :

أ - تفاعل ذرة الهيدروجين مع جزئ بروميد الهيدروجين فى التفاعل المتسلسل بين الهيدروجين والبروم يعتبر واحداً من المراحل الثلاث التالية:

أ - الأنتشار . ب - الكبت . جـ - المرحلة الابتدائية .

ب - العلاقة بين التصادم المثمر والتصادم الكلى فى تفاعل ما تكون كالتالى:

أ- التصادم الكلى = التصادم المثمر .

ب - التصادم الكلى > التصادم المثمر .

جـ - التصادم الكلى < التصادم المثمر .

جـ - ترتيب غير مستقر للذرات يتواجد لفترة محدودة ، وله طاقة وضع عالية، مقارنة بالمتفاعلات والنواتج :

أ - مركب وسطى .

ب - متراكب فعال .

جـ - ناتج ثانوى .

د - التناسب بين $t_{1/2}$ ، التركيز الابتدائى للمتفاعل $[A]_0$ للتفاعل ذى الرتبة صفر يأخذ الشكل التالى :

أ - $t_{1/2} \propto [A]_0^0$.

ب - $t_{1/2} \propto [A]_0^{-1}$.

جـ - $t_{1/2} \propto [A]_0$.

هـ - فى التفاعلات الطاردة للحرارة ، تكون علاقة طاقة التنشيط للتفاعل الأمامى بمثيلتها للتفاعل العكسى ، هى :

أ - $(E_a)_f , f = (E_a)_r , r$.

ب - $(E_a)_f , f > Ea , r$.

جـ - $Ea , f < Ea , r$.

و - فى التفاعلات ذات الخطوة الواحدة ، تكون العلاقة بين المجموع الجبرى لمعاملات المتفاعلات فى المعادلات الكيميائية والمجموع الجبرى لأسس تركيزات المتفاعلات فى قانون السرعة ، على النحو التالى :

* Σ Coeff > Σ exponents .
* Σ Coeff = Σ exponents .
* Σ Coeff < Σ exponents .

و – تكون وحدات ثابت السرعة k لتفاعل ثنائي الرتبة :

* sec^{-1} .
* $litre^{2}\ mole^{-2}\ sec^{-2}$.
* $litre\ mole^{-1}\ s^{-1}$.

ح – في تجربة انحلال غاز الأوزون ، الذي يتبع التفاعل التالي :

$$2\,O_{3(g)} \longrightarrow 3\,O_{2(g)}$$

يأخذ قانون السرعة للتفاعل الصورة التالية :

* $Rate = \dfrac{Ka\,[O_2]}{[O_3]^2}$.
* $Rate = \dfrac{Ka\,[O_3]}{[O_2]}$.
* $Rate = \dfrac{Ka\,[O_3]^2}{[O_2]}$.

ط – الصورة التكاملية لمعادلة سرعة التفاعل الأحادي الرتبة تكون فيها قيمة $k_1 t$ كالتالي :

* $\dfrac{1}{[A]} - \dfrac{1}{[A]_0}$.
* $\dfrac{1}{[A]_0} - \dfrac{1}{[A]}$.
* $\ln [A]_0 / [A]$.

ى – تبعاً لنظرية التصادم البسيطة ، فإن العلاقة بين سرعة التفاعل وسرعة التصادم تكون كالتالي :

* سرعة التصادم = سرعة التفاعل .
* سرعة التصادم > سرعة التفاعل .
* سرعة التصادم < سرعة التفاعل .

2 – اشرح تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل ، وكيف تفسر ذلك على أساس نظرية التصادم ؟

3 - لماذا نحتاج إلى معرفة سرعة التفاعل ؟

4 – ما الفرق بين المعادلة الكلية للتفاعل وخط سير التفاعل ؟

5 – ما الخطوة المحددة لسرعة التفاعل ؟

6 – ماذا نقصد بطاقة التنشيط ؟

7 – ما أثر الحفاز على سرعة التفاعل ، وكيف تفسر ذلك ؟

8 – ما الإنزيمات ؟ اذكر أمثلة لها .

9 – كيف تقاس سرعة التفاعل ؟

10 – للتفاعل

$$C_2H_4Br_2 + 3\ KI \longrightarrow C_2H_4 + 2\ KBr + K\left[I_3\right]$$

وجد أن تركيز $C_2H_4Br_2$	=	0.500	0.500	0.500 مولار
تركيز KI	=	1.80	7.200	1.800 مولار
سرعة التفاعل	=	0.27	1.080	0.810 مولار / ثانية

اوجد قانون سرعة التفاعل .

11 – للتفاعل

$$A + B \longrightarrow C + D$$

وجد أن خط سير التفاعل كما يلي :

بطيئة .... $A \longrightarrow G + D$

سريعة .... $G + B \longrightarrow C$

ما قانون سرعة التفاعل ؟

الفصل الثامن

الكيمياء الكهربية

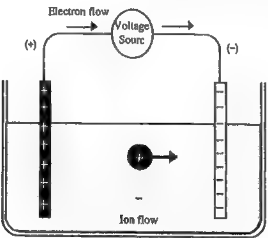
- الوحدات الكهربية والعلاقة بينها
- قانونى فاراداى والمكافئات الكهربية الكيميائية
- التوصيل المعدنى
- التوصيل الإلكتروليتى
- قياس التوصيل المكافئ
- تطبيقات على قياسات التوصيل الكهربى
- تعين ذوبانية الأملاح شحيحة الذوبان فى الماء
- المعايرة بطريقة التوصيل
- معايرة الأحماض بالقواعد
- الخلايا الجلفانية
- القوة الدافعة الكهربية
- خلايا التركيز
- الخلايا الجلفانية التجارية
- خلايا الوقود
- أسئلة ومسائل عامة .

مقدمة :

الكيمياء الكهربية هو ذلك الفرع من الكيمياء ، الذى يهتم بدراسة التحولات الكيميائية ، الناتجة عن مرور التيار الكهربى ، وكذا إنتاج الكهرباء عن طريق التحولات الكيميائية .

وتضع الكيمياء الكهربية تفسيراً لكثير من الظواهر ، مثل : تنقية المعادن ، وتآكل المعادن ، وتفاعلات الأيونات مع بعضها ومع المذيب فى المحلول .

والظاهرة المعروفة فى الكيمياء الكهربية ولها أهمية كبيرة ، هى ظاهرة التحليل الكهربى ، ويسمى المحلول الموصل للتيار الكهربى بالمحلول الإلكتروليتى . والقطب التى تتجه ناحيته الأنيونات يسمى الأنود ، والقطب الذى تتجه نحوه الكاتيونات يسمى الكاثود .



شكل (8-1) : خلية تحليل كهربى .

الوحدات الكهربية والعلاقة بينها :

أمكن تطبيق قانون أوم على محاليل الإلكتروليتات ، وينص هذا القانون على أن شدة التيار I تتناسب تناسباً طردياً مع القوة الدافعة الكهربية المستخدمة E ، وعكسياً مع المقاومة R ؛ أى إن :

$$I = \frac{E}{R} \quad .... (1)$$

ويعبر عن I بوحدات الأمبير ، و E بالفولت ، و R بالأوم

الأمبير الدولى :

هو كمية الكهرباء التى إذا أمررت لمدة ثانية واحدة فى محلول ملح من أملاح الفضة ، ترسبت 1.118 ملليجرام من الفضة .

الأوم الدولى :

هو مقاومة عمود من الزئبق طوله 106.3 سنتيمتر ووزنه 14.45 جرام ، وذو مقطع متجانس .

الڤولت الدولى :

هو ذلك الڤولت اللازم لإمرار تيار قدره واحد أمبير دولى ، خلال مقاومة ، مقدارها واحد أوم دولى .
وتقاس كمية الكهرباء بالكولوم الدولى ، وهى كمية الكهربية التى تنتقل بتأثير تيار قدره أمبير واحد فى الثانية الواحدة .

والشحنة الكهربية Q المحمولة بتيار I فى زمن t من الثوانى هى :

$$Q = I\,t \qquad \ldots\ (2)$$

وكمية الكهرباء على واحد مول من الإلكترونات ، هى 96.500 كولوم ، وتسمى الفاراداى.

قانونى فاراداى والمكافئات الكهربية الكيميائية :

أجرى فاراداى دراسة كمية على العلاقة بين كمية التحلل الناتجة بالتيار الكهربى وكمية الكهرباء .
وقد لخص دراسته هذه فى قانونين ، سميا باسمه .

القانون الأول لفاراداى :

وينص على أن كتلة المادة الداخلة فى أى تفاعل (أو المترسبة) عند الأقطاب تتناسب تناسباً طردياً مع كمية الكهربية المارة ، خلال المحلول الإلكتروليتى

$$m \propto Q \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ (3)$$

$$m \propto It \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ (4)$$

$$m = zIt \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ (5)$$

حيث m هى كتلة الأيون المنطلق ، عند مرور تيار شدته I أمبير لمدة t ثانية ، z هو ثابت التناسب ، ويسمى المكافئ الكيميائى الكهربى ، وعندما تكون (I=1) ، (t=1) فإن $m = z$.

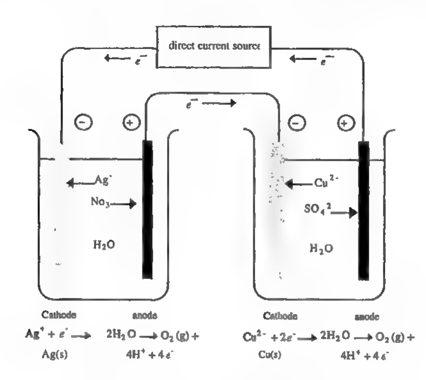
ويعرف المكافئ الكيميائى الكهربى بأنه كتلة الأيون المترسبة ؛ نتيجة مرور تيار قدره واحد أمبير لمدة ثانية واحدة ، وهذا القانون يكون صالحاً للتطبيق ، عندما تمر الكهرباء خلال موصل إلكتروليتى ، ولا يعتمد على درجة الحرارة أو الضغط أو طبيعة المذيب .

القانون الثانى لفاراداى :

ينص هذا القانون على أن أوزان المواد المختلفة المترسبة بالكمية نفسها من الكهربية تتناسب تناسباً طردياً مع الأوزان المكافئة لهذه المواد .

الأوزان المكافئة فى علاقة فاراداى ، هى الوزن الذرى للمادة ، مقسوماً على عدد الإلكترونات الداخلة لتركيب واحد مول من المادة فى تفاعل القطب ؛ فإذا مر تيار فى الوقت نفسه خلال محاليل كبريتات النحاس

ونترات الفضة ، فإن كميات النحاس والفضة المترسبة عند الكاثود تتناسب مع المكافئات الكيميائية لها ، أى تكون 31.78 ، 107.8 جراماً على التوالى .



شكل (8 - 2) : خلية تحليل لكل من نترات الفضة وكبريتات النحاس .

التفاعل عند الأقطاب لمحلول يحتوى على أيونات النحاسيك :

$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu \quad .... (6)$$

وحيث إن هناك إلكترونين فى هذا التفاعل والنحاس ثنائى التكافؤ يكون :

$$\text{الوزن المكافئ للنحاس} = \frac{\text{الوزن الذري}}{2} = \frac{63.56}{2} = 31.78$$

أما فى المحلول المحتوى على أيونات الفضة ، يكون تفاعل القطب هو :

$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag \quad .... (7)$$

حيث إن هذا التفاعل يتضمن إلكتروناً واحداً فقط والفضة أحادية التكافؤ . الوزن المكافئ للفضة هو الوزن الذرى نفسه أى 107.89 .

مـــثال : (1)

أمر تيار ثابت الشدة فى محلول يحتوى على أيونات كلوريد الذهب $Au\ Cl_4$ بين قطبين من معدن الذهب ، وبعد مدة عشر دقائق زاد وزن الكاثود بمقدار 1.314جرام .

ما كمية الشحنة المارة فى المحلول وكذا شدة التيار المار ؟

الحـــل:

عند الكاثود تم اختزال أيون الذهب إلى معدن الذهب كما يلي :

$$AuCl_4^- + 3e^- \longrightarrow Au + 4Cl^-$$

$$\text{moles of Au} = \frac{1.314 \text{ gm Au}}{197 \text{ gm / mole}}$$

$$= 6.67 \times 10^{-3} \text{ mole Au}$$

$$Q = \left(6.67 \times 10^{-3} \text{ mole Au}\right) \times \left(\frac{3 \text{ mole electron}}{\text{mole Au}}\right)$$

$$= 2.00 \times 10^{-2} \text{ Faraday}$$

$$I = Q/t = \frac{\left(2.00 \times 10^{-2} \text{ F}\right)(96,500 \text{ C/F})}{600 \text{ s}}$$

$$= 3.22 \text{ Amperes}$$

التوصيل المعدني :

التيار الكهربي هو عبارة عن انسياب الشحنة الكهربية ، ففي المعادن تحمل الشحنة بالإلكترونات ، ويسمى التوصيل الكهربي في هذه الحالة بالتوصيل المعدني .

فعندما تندفع الإلكترونات في إحدى نهايات السلك المعدني ، فإن الإلكترونات الداخلة تزيح الإلكترونات الموجودة في السحابة ، وتأخذ الإلكترونات المزاحة أماكن أخرى جديدة ، وهذا التأثير ينتقل بطول السلك ؛ حتى يتم طرد الإلكترونات من السلك في النهاية الأخرى للسلك . ويعتبر مصدر التيار الكهربي مضخة إلكترونية ، تساعد على دفع إلكترونات في إحدى نهايات الدائرة وتخرجها من النهاية الأخرى .

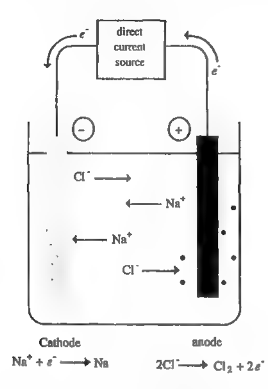
وفي كل موضع من السلك ، لابد من الاحتفاظ بما يسمى بالتعادل الكهربي ؛ حيث إن معدل دخول الإلكترونات يتساوى مع معدل خروجها ، وعليه فالتشابه بين انسياب الكهربية وانسياب سائل يكون كبيراً . يندفع التيار الكهربي خلال الدائرة الكهربية ؛ نتيجة الاختلاف في الجهد الكهربي ، والذي يقاس بالفولت . ويلزم شغل قدره (1) جول لتحريك (1) كولوم من جهد منخفض إلى جهد عالٍ ، عندما يكون الفرق في الجهد بين نقطتين قدره (1) فولت . فالفولت = جول / كولوم . والجول هي وحدة الطاقة ، وتساوي الفولت × الكولوم ، واهتزاز أيونات الفلز حول مواقعها في الشبكة البللورية للمعدن يقاوم انسياب الكهرباء في المعدن .

وتتداخل هذه الاهتزازت مع حركة الإلكترونات وتقاوم التيار . وقد وجد أن رفع درجة الحرارة يزيد من الحركة الاهتزازية للأيونات في الفلز ، وبالتالي تزداد مقاومة المعادن لمرور التيار الكهربي .

التوصيل الإلكتروليتي Electrolytic Conduction :

تحمل الشحنة الكهربية بالأيونات الحرة الحركة ؛ حيث يظهر التوصيل الإلكتروليتي في مصهور الأملاح ، وفي المحاليل المائية للإلكتروليتات . فالتيار المار في موصل إلكتروليتي يتطلب تغيراً كيميائياً

مصاحباً لحركة الأيونات ، ويتضح التوصيل الإلكتروليتى من الشكل (8 - 3) ، وذلك للتحليل الكهربى لمصهور كلوريد الصوديوم بين قطبين خاملين .



شكل (8 - 3) : التحليل الكهربى لمصهور كلوريد الصوديوم .

يضخ مصدر التيار إلكترونات فى القطب الأيسر ، الذى يعتبر سالب الشحنة وتسحب الإلكترونات من القطب الأيمن الموجب . وفى المجال الكهربى فإن كاتيونات الصوديوم الموجبة تتجه ناحية القطب السالب (الكاثود) ، أما أيونات الكلوريد (الأنيونات) فتتجذب ناحية القطب الموجب الآنود . فعند الكاثود تستقبل الأصناف الكيميائية إلكترونات ، ويتم اختزالها . أما عند الآنود فإن الأصناف الكيميائية تفقد إلكترونات ، وبالتالى تتأكسد ؛ ففى الخلية الموضحة بالرسم تختزل أيونات الصوديوم الموجبة :

$$2Na^+ + 2e^- \longrightarrow 2Na \qquad ...... (8)$$

وتتأكسد أيونات الكلوريد السالبة عند الآنود :

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^- \qquad .... (9)$$

وبجمع التفاعلات الحادثة عند الأقطاب ، نحصل على التفاعل الكلى للخلية كالتالى :

$$NaCl_{(l)} \xrightarrow{electrolysis} 2Na_{(l)} + Cl_{2\,(g)} \qquad .... (10)$$

ففى العملية التى تتم فى الخلية التجارية لإنتاج فلز الصوديوم ، يضاف كلوريد الكالسيوم لخفض درجة انصهار كلوريد الصوديوم وتستخدم الخلية عند 600°c ، ويكون معدن الصوديوم الناتج منصهراً عند هذه الدرجة .

ويعتمد التوصيل الإلكتروليتى على حركة الأيونات ، ومن العوامل المؤثرة على التوصيل الإلكتروليتى :

(1) قوة التجاذب بين الأيونات .

(2) مذاوبة الأيونات .

(3) لزوجة المذيب .

وتقل مقاومة الموصلات الإلكتروليتية برفع درجة الحرارة ؛ أى يزداد التوصيل . وتستخدم طرق مشابهة لتحضير عناصر شديدة النشاط ، مثل : البوتاسيوم والكالسيوم. وعند إتمام عملية التحليل الكهربى فى وسط مائى ، يمكن أن تدخل الماء فى تفاعلات الأقطاب ، فضلاً عن الأيونات الناتجة من المادة المذابة . ففى التحليل الكهربى لمحلول كبريتات الصوديوم ، تتحرك أيونات الصوديوم ناحية الكاثود ، بينما تتجه أيونات الكبريتات السالبة ناحية الأنود . ومن الصعب على كلا الأيونين أن يفقدا شحناتهما ؛ فعندما يتم التحليل فى وجود أقطاب خاملة ، ينطلق غاز الهيدروجين عند الكاثود ، ويكون المحلول المحيط بالقطب قلوياً.

وفضلا عن اختزال أيونات الصوديوم الموجبة عند الكاثود

$$e^- + Na^+ \longrightarrow Na \qquad \text{....... (11)}$$

فإن التغير النهائى الذى يحدث هو اختزال جزيئات الماء

$$2e^- + 2H_2O \longrightarrow H_{2\,(g)} + 2OH^- \qquad \text{............. (12)}$$

وحيث إن الماء إلكتروليت ضعيف جداً ، فيتأين من الماء النقى حوالى 2×10^{-7} % عند 25°C ، طبقاً للمعادلة التالية :

$$2H_2O \longrightarrow H_3O^+ + OH^- \qquad \text{.......... (13)}$$

والتى يمكن كتابتها على الصورة التالية :

$$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^- \qquad \text{.......... (14)}$$

وتتعادل أيونات الهيدروجين الناتجة عن تفكك الماء كما يلى :

$$2H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + 2OH^- \qquad \text{............ (15)}$$

$$2e^- + 2H^+ \longrightarrow H_{2\,(g)} \qquad \text{......... (16)}$$

بجمع المعادلتين (15) ، (16) نحصل على المعادلة التالية :

$$2e^- + 2H_2O \longrightarrow H_{2\,(g)} + 2OH^- \qquad \text{......... (17)}$$

ينتج عن اختزال الماء عند الكاثود تصاعد غاز الهيدروجين ، وتكون أيونات الهيدروكسيد السالبة .

تحدث عملية الأكسدة عند الأنود ، وفى التحلل المائى لكبريتات الصوديوم تتجه الأنيونات SO_4^{--} ناحية الأنود ، ومن الصعوبة أكسدة الكبريتات التى عندما تتأكسد تتبع التفاعل التالى :

$$2SO_4^{--} \longrightarrow 2SO_4 + 2e^- \quad ....(18)$$

لهذا فإن الماء هى التى تتأكسد عند الأنود ، ويكون الشكل النهائى للتفاعل كما يلى :

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad ....(19)$$

ويتصاعد غاز الأكسوجين عند الأنود ، ويصبح المحلول المحيط بالقطب حامضياً .

وإذا أجرى التحليل الكهربى لمحلول كلوريد الصوديوم بين أقطاب خاملة ، يحدث تعادل للأنيونات دون الكاتيونات ، ويظهر كما يلى :

$$\text{Anode} \;:\; 2Cl^- \longrightarrow Cl_2\,(g) + 2e^- \quad ....(20)$$

$$\text{Cathode} :\; 2e^- + 2H_2O \longrightarrow H_2\,(g) + 2OH^- \quad ....(21)$$

بجمع المعادلتين :

$$2H_2O + 2Cl^- \longrightarrow H_2\,(g) + Cl_2\,(g) + 2OH^-$$

وحيث إن أيونات الصوديوم تبقى فى المحلول دون تغير يذكر ، يحدث التفاعل التالى :

$$2H_2O + 2(Na^+ \,,\, Cl^-) \longrightarrow H_2\,(g) + Cl_2\,(g) + 2(Na^+ \,,\, OH^-) \quad ......(22)$$

وتعتبر هذه الطريقة مصدراً تجارياً لغاز الهيدروجين وغاز الكلور . وبعد تبخير المحلول بعد عملية التحليل الكهربى نحصل على هيدروكسيد الصوديوم.

وفى عملية التحليل الكهربى لمحلول كبريتات النحاس بين قطبين خاملين ، كما فى الجانب الأيمن من الشكل (8-4) يحمل التيار كلاً من أيونات النحاسيك Cu^{2+} والكبريتات SO_4^{--} ، وتتعادل فى ذلك الكاتيونات الحاملة للتيار ، ولا يحدث ذلك بالنسبة للأنيونات .

$$\text{Anode} \;:\; 2H_2O \longrightarrow O_2\,(g) + 4H^+ + 4e^- \quad ......(23)$$

$$\text{Cathode} : 2(2e^-) + 2Cu^{2+} \longrightarrow 2Cu\,(s) \quad ......(24)$$

بجمع المعادلتين :

$$2Cu^{2+} + 2H_2O \longrightarrow O_2\,(g) + 2Cu\,(s) + 4H^+ \quad ......(25)$$

أما فى التحليل الكهربى لمحلول مائى من كلوريد النحاسيك بين قطبين خاملين يتعادل كلا الأيونان Cu^{2+} ، Cl^- هكذا :

$$\text{Anode} \;:\; 2Cl^- \longrightarrow Cl_2\,(g) + 2e^- \quad ......(26)$$

$$\text{Cathode} :\; 2e^- + Cu^{2+} \longrightarrow Cu\,(s) \quad ......(27)$$

وبجمع المعادلتين :

$$Cu^{2+} + 2Cl^- \longrightarrow Cu\,(s) + Cl_2\,(g) \quad ......(28)$$

وفى بعض الأحيان يمكن للقطب نفسه أن يدخل فى تفاعلات الأقطاب ، ويتضح ذلك عند إجراء التحليل الكهربى لمحلول كبريتات النحاس ، بين قطبين من النحاس ، شكل (4-8) ، وتختزل أيونات النحاسيك Cu^{2+} عند الكاثود كما يلى :

$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu\,(s) \qquad ....\ (29)$$

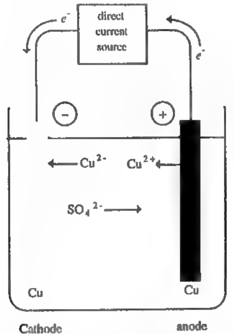
ولكن عند الأنود ، توجد ثلاثة احتمالات لتفاعل الأكسدة :

$$(1)\ 2SO_4^{--} \longrightarrow S_2O_8^{--} + 2e^- \qquad ......\ (30)$$

$$(2)\ 2H_2O \longrightarrow O_2\,(g) + 4H^+ + 4e^- \qquad ......\ (31)$$

$$(3)\ Cu\,(s) \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^- \qquad ......\ (32)$$





$2e^- + Cu^{2+} \longrightarrow Cu\,(s) \qquad Cu\,(s) \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

شكل (8 - 4) : التحليل الكهربى لمحلول كبريتات النحاس بين قطبين من النحاس .

حدثت أكسدة لعنصر النحاس (مادة القطب) عند الأنود ؛ حيث انفصلت أيونات النحاسيك من مادة القطب إلى المحلول ، وعند الكاثود تترسب أيونات النحاس كنحاس صلب على مادة القطب ، وتستخدم هذه الطريقة فى تنقية النحاس ؛ فالنحاس المحتوى على شوائب من عناصر أخرى يكون مادة الأنود ، فى خلية التحليل الكهربى، ويجرى تحليل محلول كبريتات النحاس كهربيًا – ويتم الطلاء بترسيب النحاس النقى على الكاثود .

وتستخدم الأقطاب النشطة ؛ ففى الطلاء بالفضة يستخدم قطب الفضة كأنود.

التوصيل النوعى والتوصيل المكافئ :

المادة التى لها مقاومة كهربية عالية تكون موصلاً رديئاً للكهربية وقدرة المادة على توصيل التيار الكهربى تتناسب عكسياً مع مقاومتها ، والتوصيل هو عبارة عن مقلوب المقاومة ، ولها وحدات مقلوب الأوم $\left(\frac{1}{ohm}\right)$

(33) ومن قانون أوم $\zeta = I\,R$

$$R = \frac{\zeta}{I} \qquad \text{.............. (34)}$$

$$\text{Conductance} = \frac{1}{R} = \frac{I}{\zeta} \qquad \text{............. (35)}$$

يكون التوصيل للمحلول مساوياً التيار (I) ، عندما يساوى فرق الجهد واحد فولت ($\zeta = 1V$) . ويتم قياسات التوصيل باستخدام تيار متردد سريع (الذى فيه ينعكس اتجاه التيار عند فترات زمنية منتظمة) ؛ التقليل من تأثير تفاعلات الأقطاب ، والتى قد تسبب تغيراً فى تركيب المحلول .

و يختلف توصيل المحلول باختلاف أبعاد الخلية ؛ حيث إن التوصيل يتناسب طردياً مع مساحة القطبين (A) وعكسياً مع المسافة بينهما (d) ، وهكذا نجد أن :

$$\text{Conductance} = \frac{1}{R} = \frac{Ka}{l} \qquad \text{.............. (36)}$$

ويعتبر ثابت التناسب K هو التوصيل النوعى ، وتأخذ قيمة الثابت K وحدات $\frac{1}{ohm\ cm}$ عندما تكون المساحة : (A) هى 1سم^2 والمسافة (d) هى 1سم .

وتعرف القيمة الثابتة $\frac{l}{a}$ بأنها ثابت الخلية $(k^{\cdot})$.

قياس التوصيل النوعى :

لقياس التوصيل النوعى ، تقاس مقاومة المحلول الذى تكون له قيمة K له معروفة فى خلية ما ، ويمكن حساب ثابت الخلية ، ويعطى ثابت الخلية القيمة التالية :

$$k = \frac{K}{R} \qquad \text{.............. (37)}$$

وبمعرفة ثابت الخلية يمكن تحويل المقاومة المقاسة فى هذه الخلية إلى التوصيل النوعى ، وحيث إن المقاومة وبالتالى التوصيل النوعى يختلفان باختلاف درجات الحرارة، فإن قياسات التوصيل يجب أن تجرى عند درجة حرارة ثابتة .

قياس التوصيل المكافئ Λ :

يعرف التوصيل المكافئ بأنه التوصيل بين قطبين المسافة بينهما 1سم لحجم من المحلول ، يحتوى على

واحد جرام مكافئ من المذاب ، وعلى ذلك فهى توصيل لكل الكاتيونات والأنيونات المساوى لعدد أفوجادرو من الشحنات الموجبة وعدد أفوجادرو من الشحنات السالبة ، وحيث إن K هى توصيل $1\ cm^3$ من المحلول ، فإن توصيل (1) لتر من المحلول يساوى 1000 K

$$\Lambda = \frac{1000\ K}{N} \qquad \text{............. (38)}$$

حيث N هى عيارية المحلول ، وهى عدد الجرامات المكافئة لكل لتر ؛ لذا فإن Λ تأخذ الوحدات التالية cm^2 / ohm equivalent

مثال (2) :

قيست مقاومة خلية التوصيل المملوءة بمحلول 0.02N من KCl ، وجدت أنها تساوى 163.3أوم عند 25°c . وعندما تملأ بمحلول نترات الفضة عياريته 0.05N، كانت المقاومة هى 78.5 أوم ، والتوصيل النوعى لمحلول 0.02N من KCl هو 2.768×10^{-3} ohm. cm .

(أ) احسب التوصيل النوعى لمحلول نترات الفضة عياريته 0.5N .

(ب) ما قيمة التوصيل المكافئ لهذا المحلول ؟

الحل :

(أ) ثابت الخلية k هو

$$k = \frac{K}{R}$$

$$K = k\ R = \left(2.768 \times 10^{-3}\ \text{ohm cm}\right)\left(163.3\ \text{ohm}\right)$$
$$= 0.4520\ /\ \text{cm}$$

لمحلول نترات الفضة ، عياريته 0.05N ، تكون :

$$k = \frac{0.4520\ /\ \text{cm}}{78.5\ \text{ohm}} = 5.76 \times 10^{-3}\ /\ \text{ohm cm}$$

(ب)

$$\Lambda = \frac{1000k}{N}$$

$$= \frac{\left(1000\ cm^3/\text{litre}\right)\left(5.76 \times 10^{-3}/\text{ohm cm}\right)}{5.00 \times 10^{-2}\ \text{equivalent / litre}}$$

$$= 115\ cm^2/\text{ohm equivalent}$$

ويوضح الجدول (8-1) قيم التوصيلات المكافئة لبعض المحاليل الإلكتروليتية عند 25 درجة مئوية .

جدول (8 - 1) : التوصيلات المكافئة Λ لمختلف المحاليل الإلكتروليتية عند 25°C بالوحدات $cm^2/ohm\ equiv.$

	Concentration equivalent / litre			
Electrolyte	0.000	0.001	0.010	0.100
NaCl	126.5	123.7	118.5	106.7
KCl	149.9	147.0	141.3	129.0
$BaCl_2$	140.0	134.3	123.9	105.2
$CuSO_4$	133.0	115.2	83.3	50.5

يزداد التوصيل المكافئ لمحلول NaCl بنقصان التركيز ، ويصل إلى قيمة محددة Λ_0 عند تخفيف مالانهاية ، بسبب التجاذب بين الأيونات ؛ حيث يكون كل أيون محاطاً بأيونات كثيرة ، ذات شحنة مخالفة ؛ لذلك فإن حركة هذه الأيونات في المجال الكهربي تكون معاقة . وعند تخفيف مالانهاية ، تكون الأيونات بعيدة عن بعضها ؛ بحيث يعمل كل أيون بصفة مستقلة .

تمثل قياسات التوصيل المكافئ إحدى طرق قياس درجة التأين ($\propto$) للإلكتروليت الضعيف ؛ ففي إلكتروليت ضعيف مثل حمض الخليك ، يمكن كتابة معادلة التفكك كما يلي :

$$H_2O + CH_3COOH \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^- \quad ..... (39)$$

يزداد الجزء المتواجد من الحمض في الصورة الأيونية بزيادة التخفيف ؛ فالإلكتروليت الضعيف يكون عادة متأيناً بدرجة 100 % عند تخفيف مالانهاية ، وعند التركيزات العادية تكون تركيزات الأيونات في المحلول الإلكتروليتي صغيرة جداً ؛ بحيث يمكن إهمال التجاذب بين الأيونات ؛ فالجزيئات غير المفككة لا تساهم في التوصيل ؛ حيث إنها تكون غير مشحونة . والتوصيل المكافئ للمحلول يرجع للكسر من المركب في صورته الأيونية ؛ وحيث إن Λ_0 هي التوصيل المكافئ الذي يمثل التأين الكامل

$$\Lambda = \propto \Lambda_0 \quad .... (40)$$

$$\propto = \Lambda / \Lambda_0 \quad .... (41)$$

فيمكن الحصول على التوصيل المكافئ عند تخفيف مالانهاية Λ_0 للإلكتروليت القوي ، وذلك بتمديد المنحنى على استقامته (الخط الذي يمثل العلاقة بين التوصيل والتركيز) . وهذه الطريقة تكون قليلة الفائدة في حالة الإلكتروليتات الضعيفة ؛ حيث إن قيم التوصيل للمحاليل عند تركيزات عادية تكون منخفضة ، ثم ترتفع بسرعة عند تخفيف عالٍ ؛ فإذا كان المطلوب معرفة Λ_0 للإلكتروليت الضعيف فهي تمثل مجموع التوصيلات المكافئة للأيونات ، التي يتكون منها المركب ، ويتضح ذلك في المثال التالي :

مثال(3) : قيم Λ_0 عند 25°C للمركبات التالية : هى :

HCl	$426.2\ cm^2$ / ohm equivalent
$NaC_2H_3O_2$	$91.0\ cm^2$ / ohm equivalent
NaCl	$126.5\ cm^2$ / ohm equivalent

ماقيمة Λ_0 لحمض الخليك $HC_2H_3O_2$ عند 25°C ؟

الحل :

$$\Lambda_0 \left(HC_2H_3O_2\right) = \Lambda_0(HCl) + \Lambda_0\left(NaC_2H_3O_2\right) - \Lambda_0\ (NaCl)$$

$$= \left(426.2 + 91.0 - 126.5\right) cm^2/\text{ohm equiv.}$$

$$= 390.7\ cm^2\ /\ \text{ohm eqiuvalent}$$

مثال(4) :

التوصيل المكافئ لمحلول 0.1 عيارى من $HC_2H_3O_2$ هو $5.2\ cm^2$/ohm equivalent ، ما درجة التفكك (∝) للمحلول ، علماً بأن Λ_0 لحمض الخليك هى $390.7\ cm^2$/ohm equivalent ؟

الحل:

$$\propto = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{5.2\ cm^2/\text{ohm equiv.}}{395.7\ cm^2/\text{ohm equiv.}}$$

$$= 0.013$$

نسبة التأين لمحلول حمض الخليك عياريته 0.1 عيارى هى 1.3%

تعيين التوصيل المكافئ للمحلول بطريقة عملية :

تعتمد طريقة تعيين التوصيل المكافئ للمحلول عملياً على الخطوات التالية :

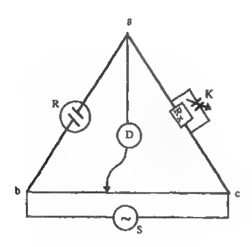
(1) تعيين $\frac{1}{a}$ للخلية ، وهذه القيمة تسمى ثابت الخلية ، ويرمز له بالرمز k ، وتستخدم فى ذلك ، محاليل من كلوريد البوتاسيوم 1 D ، 0.1 D ، 0.01 D ؛ حيث إن التوصيل النوعى لمحاليل كلوريد البوتاسيوم عند هذه التركيزات مقاسة بطريقة دقيقة ، وترمز D إلى ديمال (المحلول 1 ديمال ، يدل على محلول 1 مول من كلوريد البوتاسيوم ، موجود فى 1 ديسم^{3}من المحلول عند درجة الصفر المئوى) .

(2) تعين قيمة (R) :

تتعين مقاومة المحلول الإلكتروليتي (R) ؛ بالاستعانة بقنطرة هويتستون ، والترتيب العام لهذا الجهاز موجود في الشكل (8-5) : R_x هو صندوق المقاومات . النقطة D هو نظام يستخدم للدلالة على نقطة الاتزان . استبدلت السماعات التي كانت تستخدم فيما مضى بأوسيللوسكوب أشعة الكاثود . يحضر المحلول الإلكتروليتي المراد قياس توصيله في مياه توصيل ، تم تحضيرها بتقطير الماء ، تحت ضغط منخفض 42 مرة ، ووجد أن التوصيل النوعي للماء المحضر بهذه الطريقة ، هو :
. $ohm^{-1}. cm^{-1}$ 0.043×10^{-6}

يستخدم تيار متردد منخفض الشدة ، عدد ذبذباته تتراوح بين 1000 – 2000 ذبذبة لكل ثانية ، ولا يُستخدم تيار مستمر في قياسات التوصيل ؛ لأنه يتسبب في إحداث قوة دافعة كهربية مستقطبة تعاكس مرور التيار . وخلية التوصيل المستعملة هي عبارة عن زجاج من النوع البيركس ، بها أقطاب بلاتين مبلتنة ؛ فعلى اعتبار أن R هي مقاومة المحلول . ومن معادلة قنطرة هويتستون عند لحظة الاتزان ، نجد أن :

$$\frac{R}{bd} = \frac{R_x}{cd}$$



شكل (8-5) قنطرة هويتستون .

مـثال (5) :

خلية تحتوي على 1 جم مكافئ من KCl في 1000 مل عند 25°C ، مقاومتها 3468.9 أوم . التوصيل النوعي للمحلول 0.012856 أوم$^{-1}$ سم$^{-1}$ عند 25°C . محلول 0.1 عياري لمادة أخرى في الخلية نفسها ، مقاومتها 4573.5 أوم .

احسب التوصيل النوعي لهذا المحلول ، عند هذا التركيز (توصيل الماء صغير جداً لدرجة أنه يمكن إهماله)

الحـــــــل :

المقاومة R لمحلول KCl = 3468.9 أوم

Specific Conductance (التوصيل النوعى) = K= 0.012856

$k = K \cdot R = 0.012856 \times 3468.9$

$= 44.597\ cm^{-1}$

ويكون التوصيل النوعى للإلكتروليت الجديد هو :

$$K = k / R = \frac{44.597}{4573.4} = 0.009751\ ohm^{-1}\ cm^{-1}$$

والتوصيل المكافئ Λ

$$\Lambda = 1000\ K / c$$

وحيث إن المحلول 0.1 عيارى ، تكون C = 1 - O ، C= 0.1 equiv / litre

$$\Lambda = \frac{1000 \times 0.00975}{0.1} = 97.51\ ohm^{-1}\ cm^{2}$$

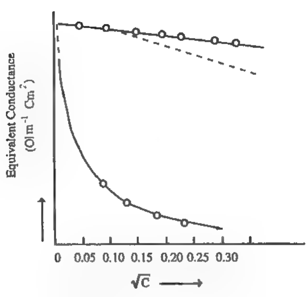
تطبيقات على قياسات التوصيل الكهربى :

يكون توصيل المحلول صغيراً عندما يكون مخففاً . وعلى جانب آخر ، يزداد التوصيل المكافئ والتوصيل المولارى بالتخفيف عند حد معين . بالنسبة للإلكتروليتات القوية مثل الأملاح والأحماض المعدنية مثل HCl ، HNO_3 ، H_2SO_4 ، فتكون لها قيم توصيل مكافئ عالية منذ البداية وتزداد زيادة طفيفة بزيادة التخفيف . أما الإلكتروليتات الضعيفة أمثال حمض الخليك والأحماض العضوية الأخرى ، والتى لها قيم توصيل مكافئ منخفضة عند تركيزات عالية ، تزيد قيمتها زيادة ملحوظة شكل (8-6) . أعطى كولوراوش المعادلة الابتدائية التى تربط بين التوصيل المكافئ Λ_0 للإلكتروليت ، وكذا التوصيل المكافئ الأيونى للأنيونات والكاتيونات .

$$\Lambda_0 = \lambda_0^{+} + \lambda_0^{-} \qquad .... (42)$$

حيث λ_0^{+} ، λ_0^{-} هما التوصيل الأيونى عند تخفيف ما لانهاية ، وتسمى هذه المعادلة قانون كولوراوش للهجرة المستقلة للأيونات .

Kholorowshi's Law for independent migration of ions .



شكل (8 - 6) : التوصيل المكافئ للإلكتروليتات القوية والضعيفة .

$$\text{(درجة التأين)} \propto = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{\text{moles ionised}}{\text{total moles}} \quad .... (43)$$

جدول (8 - 2) : التوصيل المكافئ الأيوني ، عند تخفيف ما لانهاية عند 25°C .

ions	λ_0^+	ions	λ_0^-
cations كاتيونات K^+	73.52	anions أنيونات Cl^-	76.34
Na^+	50.11	Br^-	78.40
Li^+	38.69	NO_3^-	71.44
H^+	349.82	$\frac{1}{2} SO_4^{--}$	79.80

نسبة التوصيل (درجة التفكك) :

عند أي تركيز يكون الكسر من الإلكتروليت المتأين ($\propto$) ، هي النسبة بين التوصيل المكافئ ، عند هذا التركيز إلى التوصيل المكافئ عند تخفيف مالانهاية :

$$\propto = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{\text{moles ionised}}{\text{total moles}} \quad .... (44)$$

وتستخدم هذه الطريقة لحساب قيمة (∞) للإلكتروليت الضعيف ؛ فهى تستخدم فى حساب ثابت التناسب للأحماض الضعيفة . يقاس التوصيل المكافئ Λ بقياس توصيل محلول يحتوى على تركيز معروف للحمض ، Λ_0 يمكن حسابها من مجموع التوصيلات الأيونية ؛ فللحمض HA نجد أن :

$$\Lambda_0 = \lambda H^+ + \lambda A^-$$

مـــــثال (6) :

التوصيلات المكافئة لخلات الصوديوم ، وحمض الهيدروكلوريك ، وكلوريد الصوديوم عند تخفيف مالانهاية هى على التوالى :91 ، 426.16 ، 126.45 ohm^{-1} عند 25°C .

احسب درجة التوصيل المكافئ عند تخفيف مالانهاية لحمض الخليك .

الحـــــل :

$$\lambda^0_{CH_3COONa} = \lambda^0_{CH_3COO^-} + \lambda^0_{Na^+} = 91.0\ ohm^{-1}$$

$$\lambda^0_{HCl} = \lambda^0_{H^+} + \lambda^0_{Cl^-} = 426.16\ ohm^{-1}$$

$$\lambda^0_{NaCl} = \lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{Cl^-} = 126.45\ ohm^{-1}$$

$$\lambda^0_{CH_3COO^-} + \lambda^0_{H^+} = \lambda^0_{CH_3COO^-} + \lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{H^+} + \lambda^0_{Cl^-} - \lambda^0_{Na^+} - \lambda^0_{Cl^-}$$

$$\lambda^0_{CH_3COOH} = \lambda^0_{CH_3COONa} + \lambda^0_{HCl} - \lambda^0_{NaCl}$$

$$= 91.0 + 426.16 - 126.45$$

$$= 390.71\ ohm^{-1}$$

التوصيل المكافئ لحمض الخليك عند تخفيف ما لانهاية ، هو $390.71\ ohm^{-1}$ عند 25°C .

تعيين ذوبانية الأملاح شحيحة الذوبان فى الماء :

توجد أملاح شحيحة الذوبان فى الماء مثل $BaSO_4$ ، AgCl ، Pbs ، والتى تتأين بطريقة مبسطة . وإذا كانت S هى ذوبانية الملح بالجرام مكافئ/ لتر ، K هى االتوصيل النوعى للمحلول المشبع ؛ ففى المحلول المخفف بدرجة كبيرة تكون قيمة Λ_0 هى التوصيل المكافئ عند تخفيف مالانهاية

$$\Lambda_0 = \frac{1000\ K}{S} \qquad \text{.............. (45)}$$

$$\therefore \quad S = \frac{1000\ K}{\Lambda_0} \qquad \text{.............. (46)}$$

وعليه إذا عرفنا Λ_0 من الجداول ، فإنه يمكن تعيين الذوبانية .

مثال (7) :

وجد أن قيمة K لمحلول مشبع من كلوريد الفضة هى $3.41 \times 10^{-6}\ ohm^{-1}.cm^{-1}$ عند 25°C ، K للماء المستخدم فى تحضير المحلول، هى $1.6 \times 10^{-6}\ ohm^{-1}.cm^{-1}$.

احسب ذوبانية Ag Cl فى الماء بالمول / لتر عند 25°C . علماً بأن Λ_0 لكلوريد الفضة عند 25°C هى : $138.3\ \ ohm^{-1}.cm^{-1}.\ quiv^{-1}$

الحل :

التوصيل النوعى الحقيقى لكلوريد الفضة :

$$K_{AgCl} = K_{solution} - K_{H_2O}$$

$$K_{AgCl} = (3.41 - 1.60) \times 10^{-6}$$

$$= 1.81 \times 10^{-6}\ ohm^{-1}\ cm^{-1}$$

$$\lambda^0_{AgCl}\ \text{at } 25^\circ c \text{ is } 138.3\ ohm^{-2}\ cm^{-1}\ equiv^{-1}$$

$$\therefore \quad S = \frac{1000 \text{ x } k}{\Lambda_0} = \frac{1000 \times 1.81 \times 10^{-6}}{138.3}$$

$$= 1.31 \times 10^{-5}\ \text{gm equiv / litre}$$

فى هذا المثال نعتبر أن كلا من الجرام مكافئ والمول لهما المعنى نفسه ، وعليه فذوبانية كلوريد الفضة هى 1.31×10^{-5} مول / لتر عند 25°C

المعايرة بطريقة التوصيل :

يمكن معايرة حمض مع قاعدة ، وتعرف نقطة النهاية للتفاعل بطريقة التوصيل ؛ وذلك عندما يكون هناك فرق كبير فى قيمة التوصيل النوعى بين المحلول الأصلى والمخلوط المتفاعل . وتتضمن الطريقة دراسة التغير فى التوصيل الكهربى أثناء عملية المعايرة . يتناسب التوصيل لأى أيون مباشرة مع تركيزه نتيجة لتميؤ المتفاعلات أو النواتج ، أو نتيجة للذوبان الجزئى للراسب المتكون .

ويمكن توضيح العلاقة بين التفاعل الكيميائى أثناء عملية المعايرة ، وشكل المنحنى الناتج فى الفقرة التالية:

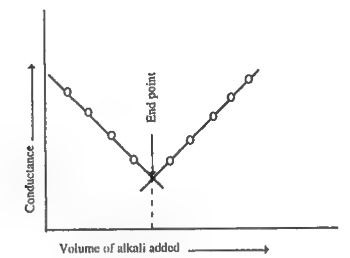
معايرة الأحماض بالقواعد :

1- معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية :

نفرض أن لدينا تفاعلاً بين قاعدة قوية عياريتها 0.1 عيارى من محلول هيدروكسيد الصوديوم ، وأضيف إليها محلول لحمض قوى مثل حمض HCl عياريته 0.1 عيارى .(شكل 8-7)

$$\left(H^{+} + Cl^{-}\right) + \left(Na^{+} + OH^{-}\right) \longrightarrow Na^{+} + Cl^{-} + H_2O \qquad ......(47)$$

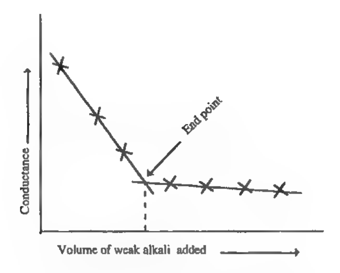
فى هذا التفاعل ، تحل أيونات الصوديوم ذات التوصيل المنخفض محل أيونات الهيدروجين الموجودة في الأصل ، والتى لها درجة توصيل عالية ؛ بينما يظل تركيز أيونات الكلوريد ثابتاً ، وعليه يقل توصيل المحلول . وأى زيادة فى محلول هيدروكسيد الصوديوم بعد نقطة التكافؤ تسبب زيادة فى التوصيل ، وذلك لأن أيونات الهيدروكسيد لا تستهلك فى التفاعل . الشكل المقابل يوضح المنحنيات المتكونة ، وتشتمل على خطين مستقيمين متقاطعين عند نقطة التكافؤ ، وإذا كان هناك تغير طفيف في الحجم ، أثناء عملية المعايرة ، فإن الخطوط الناتجة تكون خطوطاً مستقيمة ؛ ولهذا السبب يستخدم هيدروكسيد الصوديوم تركيزه أعلى عشر مرات عن تركيز الحمض المستخدم ؛ للمحافظة على أقل قدر ممكن من التغير فى الحجم .



شكل (8 - 7) : معايرة حمض قوى مع قاعدة قوية .

(ب) معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة :

عند معايرة حمض قوى مع قاعدة ضعيفة مثل NH_4OH ، يكون الجزء الأيسر مشابهاً للمنحنى السابق ، ولكن بعد نقطة النهاية (التكافؤ) .. فإن التغير فى التوصيل يكون طفيفاً ؛ لأن القاعدة الحرة تسلك سلوك الإلكتروليتات الضعيفة ، ويكون توصيلها صغيراً جداً بالمقارنة بالحمض أو أحد أملاحه ، وتكون المنحنيات كما فى الشكل (8-8):



شكل (8 - 8) : معايرة حمض قوى مع قاعدة ضعيفة .

الخلايا الفولتائية (الجلفانية) Galvanic cell:

تسمى الخلية المستخدمة كمصدر للطاقة الكهربية خلية فولتائية أو خلية جلفانية؛ وذلك نسبة إلى كل من العالم فولتا وجلفانى أول من عملا على تحويل الطاقة الكيمائية إلى طاقة كهربية ؛ فالتفاعل بين معدن الخارصين وأيونات النحاس (II) فى المحلول يمثل تغيراً تلقائياً ، وفيه تنتقل الإلكترونات كما يلى :

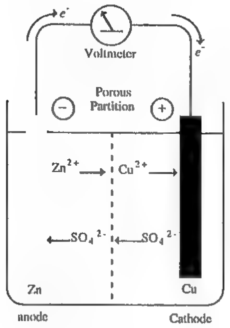
$$Zn\,(s) + Cu^{2+}\,(aq) \longrightarrow Zn^{2+}\,(aq) + Cu\,(s) \qquad \text{......... (48)}$$

ويمكن تمثيل التفاعل السابق ، كما لو كان تجميعاً لنصفى تفاعل هكذا :

$$Zn\,(s) \longrightarrow Zn^{2+}\,(aq) + 2e^- \qquad \text{........... (49)}$$

$$2e^- + Cu^{2+}\,(aq) \longrightarrow Cu\,(s) \qquad \text{........... (50)}$$

وفى الخلية الفلتائية ، يسمح لنصفى التفاعل أن يحدثا عند الأقطاب ؛ بحيث يتم انتقال الإلكترونات عبر الدائرة الكهربية الخارجية ، وليست مباشرة بين معدن الخارصين وأيونات النحاسيك . وصممت الخلية الموضحة فى الشكل (8 - 9) لكى يستخدم هذا التفاعل لإنتاج تيار كهربى ، ويحتوى نصف الخلية الأيسر على قطب من معدن الخارصين فى محلول كبريتات الخارصين ، أما نصف الخلية الأيمن ، فهو عبارة عن قطب من معدن النحاس فى محلول كبريتات النحاس .



شكل (8-9) : خلية لإنتاج تيار كهربى (خلية دانيال)

ويفصل نصفى الخلية حاجز مسامى ، يمنع الخلط الميكانيكى بين المحلولين ، ويسمح بمرور الأيونات تحت تأثير تدفق الكهرباء . فعندما يتصل قطبا النحاس والخارصين بسلك خارجى ، تنساب الإلكترونات من قطب الخارصين إلى قطب النحاس. فعند قطب الخارصين ، يتأكسد معدن الخارصين إلى أيونات الخارصين، وهذا يمثل الأنود ، وتنفرد الإلكترونات التى هى من نواتج الأكسدة ، وتعبر الدائرة الخارجية إلى قطب النحاس ؛ حيث إنها تستخدم فى اختزال أيونات النحاسيك إلى معدن النحاس وقطب النحاس هو الكاثود . وحيث إن الإلكترونات تنتج عند قطب الخارصين ، يعتبر الأنود هو القطب السالب ؛ فالطاقة الكهربية الناتجة من الخلية بالجول هى عبارة عن حاصل ضرب كمية الكهربية المستقبلة بالكولوم ، وقيمة emf للخلية بالفولت؛ فالطاقة الكهربية الناتجة عن تفاعل 1 مول من الخارصين مع 1 مول من أيونات النحاسيك يمكن حسابها كما يلى :

$$E = -2\ (96.500\ \text{coulombs})\ (1.10V) = -\ 212.000\ J$$

وحيث إن

$$1\ \text{cal} = 4.184\ J$$

$$\therefore E = \frac{-212.000\ J}{4.184\ J/\text{cal}} = -50.700\ \text{cal.}$$

والقيمة (-50.700 cal) هى الشغل الأقصى ، الذى يمكن الحصول عليه بتشغيل خلية من هذا النوع. أما أقصى شغل تام يحصل عليه من تفاعل كيميائى عند ثابت الضغط والحرارة ، فهو مقياس للنقص فى طاقة جبس الحرة للنظام ، وعليه تكون

$$\Delta G = -nF\zeta^{0} \quad .... (51)$$

حيث إن n تمثل عدد مولات الإلكترونات المنتقلة فى التفاعل (أو عدد الفاراداى الناتجة)، F هى قيمة فاراداى بالوحدات المناسبة ، ζ هى القوة الدافعة الكهربية الخلية بالفولت . فإذا اعتبرنا F تساوى 96,487 كولوم .. فإن ΔG يعبر عنها بالجول، وإذا عبرنا عن F بالقيمة 23.06 cal/v فتكون ΔG بالسعر .

والتغير فى الطاقة الحرة المشتقة من القوة الدافعة الكهربية القياسية ζ^0 تأخذ الرمز ΔG^0 ؛ فالتغير فى الطاقة الحرة التفاعل يعتبر مقياساً لميل التفاعل لكى يحدث؛ فإذا كان هناك شغل لابد أن يبذل على النظام لإحداث تغير ، فإن التغير لا يكون تلقائياً .

القوة الدافعة الكهربية Electromotive force :

إذا استخدمنا محلولاً (1) مولار من كبريتات الخارصين وآخر (1) مولار من كبريتات النحاس فى خلية دانيال (شكل 8-9) ، يمكن للخلية أن تأخذ الشكل التالى :

$$Zn\ (s)\ |Zn^{2+}(1M)|\ |Cu^{2+}(1M)|\ Cu\ (s)$$

تمثل الخطوط الرأسية الحواجز بين الأصناف . تكتب المواد التى تمثل الأنود أولاً ، ثم تتبعها المواد الأخرى المكونة للخلية بالترتيب ؛ بحيث تبدو أنها تسير من الأنود إلى الكاثود ؛ فالخلية الفلتائية تنتج تياراً كهربياً ؛ نتيجة للقوة الدافعة الكهربية للخلية المقاسة بالفولت .

كلما كان ميل تفاعل الخلية للحدوث كبيراً ، كانت قيمة القوة الدافعة الكهربية كبيرة ، وتعتمد القوة الدافعة الكهربية الخلية على تركيزات المواد المستخدمة فى الخلية. والقوة الدافعة الكهربية القياسية للخلية ζ^0 هى عبارة عن القوة الدافعة الكهربية عند 25°C والتى يكون فيها المتفاعلات والنواتج فى حالتها القياسية، والحالة القياسية للصلب أو السائل هى الحالة النقية للصلب أو السائل نفسه ، والحالة القياسية للغاز أو أى مادة فى محلول هى الحالة ذات الفعالية الأحادية المثالية . وفى هذا المجال يمكن تمثيل فعالية الأيونات بالتركيز المولارى ، وفعالية الغازات بالضغط بالجو . وتبعاً لذلك تحتوى الخلية القياسية على أيونات تركيزها واحد مولار وغازات عند ضغط 1 جو ، وفى كتابة تركيب الخلية توضح التركيزات فقط إذا اختلفت عن القيم القياسية .

ومن الأفضل أن تقاس القوة الدافعة الكهربية للخلية دون أى انسياب للكهربية خلال الخلية . ولا يتم ذلك إلا باستخدام ما يسمى بمقياس الجهد ، وتتضمن دائرة مقياس الجهد مصدراً للتيار مختلف الجهد (الفولت) ، ووسيلة لقياس ذلك الفولت ؛ فالخلية المراد دراستها تتصل بدائرة مقياس الجهد بطريقة تجعل القوة الدافعة الكهربية ، لمصدر التيار لمقياس الجهد تضاد القوة الدافعة الكهربية للخلية . فإذا كانت emf

للخلية أكبر من تلك الخاصة بمقياس الجهد ، فإن الإلكترونات سوف تتحرك فى الاتجاه الطبيعى لتفريغ الخلية تلقائيا .

وعلى الجانب الآخر إذا كانت emf لمصدر تيار مقياس الجهد أكبر منه فى الخلية، فإن الإلكترونات سوف تتحرك فى الاتجاه العكسى مسببة انعكاس تفاعل الخلية، وعندما تتساوى قيم emf للخلية ومقياس الجهد ، فلا تتحرك الإلكترونات ، ويكون الجهد (الفولت) هو القوة الدافعة الكهربية الانعكاسية للخلية . وتنطبق قوانين فاراداى على تفاعلات الخلية الفلتائية والإلكتروليتية ، مع مراعاة أن الكهربية تنشأ عن أنصاف تفاعلات الأكسدة والاختزال التلقائية ، وكلاهما يحدث إذا كانت الخلية تستقبل تياراً، وتنتج 2 فاراداى من الكهربية بأكسدة واحد مول من الخارصين عند الأنود ، واختزال واحد مول من أيونات النحاسيك Cu^{2+} عن الكاثود . فالتفاعلات عند الأقطاب هى :

عند الأنود .... (52) $$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

عند الكاثود .... (53) $$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu\,(s)$$

وعند قراءة هذه التفاعلات بالمول ؛ فهى تمثل انسياب اثنين من عدد أفوجادرو من الإلكترونات ، أو إنتاج 2F من الكهربية التلقائى وهو الذى نحصل منه على الشغل التام . وعليه فلأى تفاعل تلقائى ، فإن الطاقة الحرة للنظام تقل ، وتكون قيمة ΔG سالبة ؛ حيث إن $\Delta G = -nF\zeta$ فإذا كانت قيمة ζ موجبة يكون تفاعل الخلية تلقائيًا ، ويستخدم كمصدر للطاقة الكهربية .

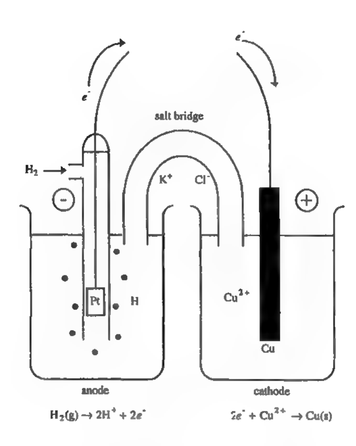
جهود الأقطاب :

حيث إن التفاعل الكلى للخلية هو عبارة عن مجموع نصفى تفاعلين ؛ فالقوة الدافعة الكهربية ما هى إلا مجموع نصفى جهدى الخلية . فكما أنه من المستحيل تحديد القيمة المطلقة لجهد نصف الخلية ، فإنه قد صمم مقياس يعتبر جهد نصف خلية قياسية مرجعية ، تساوى قيمته صفراً . ونصف الخلية المرجعية المستخدمة هى قطب الهيدروجين القياسى ، والمشتمل على غاز الهيدروجين عند ضغط 1 جو يحدث فقاقيع مستمرة على قطب بلاتينى مغطى بطبقة من أسود البلاتين لزيادة مساحة السطح ومغموس فى محلول حمضى ، يحتوى على أيونات الهيدروجين $H^+_{(aq)}$ فعاليتها تساوى الوحدة .

وفى الشكل (8-10) ، يكون قطب الهيدروجين القياسى متصلاً بقنطرة ملحية بقطب نحاس قياسى Cu^{2+} / Cu . والقنطرة الملحية هى أنبوبة زجاجية ، مملوءة بمحلول مركز للح (فى العادة يكون محلول كلوريد البوتاسيوم) ، الذى يوصل التيار بين نصفى الخلية ، ولكن يمنع خلط محاليل نصفى الخلية ، ويمكن كتابة الخلية الجلفانية على الصورة التالية بالرموز : حيث إن الخط المزدوج يمثل القنطرة الملحية .

$$pt \,|\, H_2 \,|\, H^+ \,\|\, Cu^{2+} \,|\, Cu$$

ويكون قطب الهيدروجين هو الآنود وقطب النحاس هو الكاثود ، والقوة الدافعة الكهربية للخلية تساوى 0.34 فولت . القوة الدافعة الكهربية للخلية تعتبر مجموع جهود نصفى الخلية لنصف تفاعل الأكسدة



شكل (8 - 10) : قطب هيدروجين قياسي وقطب نحاس .

والذى يرمز له بالرمز (ζ_{ox}) ، وجهد نصف الخلية لنصف تفاعل الاختزال ، ويرمز له بالرمز (ζ) دون علامة ، وللخلية الموضحة فى الشكل (8 - 11) نجد أن :

anode : $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$

$$\zeta^0_{ox} = 0.00 \text{ v.} \qquad \text{........ (54)}$$

cathode : $2e^- + Cu^{2+} \longrightarrow Cu$

$$\zeta^0 = +0.34 \text{ v.} \qquad \text{........ (55)}$$

وحيث إن جهد قطب الهيدروجين القياسى يعطى القيمة صفراً ، فإن القوة الدافعة الكهربية للخلية يساوى جهد قطب النحاس القياسى ، والقيمة +0.34V هى قيمة جهد قطب النحاس القياسى ، وتلاحظ النقاط التالية :

(1) قطب النحاس هو قطب موجب (كاثود)

(2) أيونات النحاس الموجبة Cu^{2+} أكثر نشاطا فى استقبال الإلكترونات ، تتفوق فى ذلك على أيونات الهيدروجين H^{+} (أكثر ميلاً للاختزال) .

(3) اختزال أيونات النحاس هو التغير التلقائى لقطب النحاس فى الخلية .

وإذا كونا خلية من قطب الهيدروجين القياسى وقطب الخارصين القياسى Zn^{++} / Zn ، يكون قطب الخارصين هو الآنود ، والقوة الدافعة الكهربية للخلية هى 0.76 فولت .

وتكون تفاعلات نصفى الخلية كما يلى :

$$\text{anode} \quad : Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$$

$$\zeta^{0}_{ox} = +0.76 \text{ Volt} \qquad \text{..... (56)}$$

$$\text{cathode} \quad : 2e^{-} + 2H^{+} \longrightarrow H_2$$

$$\zeta^{0} = 0.00 \text{ Volt} \qquad \text{..... (57)}$$

و تسمى القيمة 0.76V جهد التاكسد ؛ حيث إنها تؤول إلى نصف تفاعل الأكسدة ، وجهد القطب هو جهد الاختزال . وللحصول على جهد قطب الخارصين (Zn^{+2} / Zn) ، يجب تغيير إشارة جهد التاكسد ؛ حيث يشير الجهد إلى عكس نصف التفاعل؛ أى إلى الاختزال $(2e^{-} + Zn^{2+} \longrightarrow Zn \, , \, \zeta^{0} = -0.76V)$،

والإشارة السالبة لجهد القطب يمكن تفسيرها بطرق عديدة :

(1) قطب الخارصين هو القطب السالب (الآنود) .

(2) أيونات الخارصين تكون أقل نشاطاً فى استقبال الإلكترونات عن أيونات الهيدروجين (أقل ميلاً للاختزال).

(3) أكسدة الخارصين (وليس اختزال أيونات الخارصين) هو الاتجاه التلقائى للتغير لقطب الخارصين فى هذه الخلية ؛ فليس من الضرورى استخدام خلية ، تحتوى على قطب الهيدروجين القياسى للحصول على جهد قطب قياسى . فعلى سبيل المثال ، يمكن تعيين جهد قطب النيكل القياسى Ni^{+2} / Ni ، من الخلية التالية :

$$Ni \,|\, Ni^{2+} \,\|\, Cu^{2+} \,|\, Cu$$

وتساوى القوة الدافعة الكهربية الخلية ما قيمته 0.59 فولت ، ويعمل قطب النيكل كآنود فى التفاعل التالى :

$$Ni + Cu^{2+} \longrightarrow Ni^{2+} + Cu$$

$$\zeta^{0} = +0.59V \qquad \text{............ (58)}$$

وقد قيس جهد قطب النحاس القياسى Cu^{+} / Cu ووجد أنه يساوى :

$$2e^{-} + Cu^{2+} \longrightarrow Cu\,(s)$$

$$\zeta^{0} = +0.34V \qquad \text{............ (59)}$$

فإذا أنقصنا تفاعل نصف الخلية Cu^+ / Cu من التفاعل الكلي للخلية ، وأنقصنا جهد نصف الخلية من القوة الدافعة الكهربية emf نحصل على :

$$Ni \longrightarrow Ni^{2+} + 2e^- \quad \zeta^0 = +0.25V \qquad \text{......... (60)}$$

وعليه يكون جهد القطب المجهول هو :

$$2e^- + Ni^{2+} \longrightarrow Ni \quad \zeta^0 = -0.25V \qquad \text{......... (61)}$$

وتوجد فى الجدول (8-3) قائمة لجهود الأقطاب القياسية والجدول ، تكون فيه جهود الأقطاب الأكثر موجبية (الأكثر ميلاً للاختزال) مدونة أسفل الجدول .

عند استعمال زوج من الأقطاب لعمل خلية جلفانية ، فإن نصف تفاعل الاختزال (الكاثود) للخلية يكون هو القطب المدون أسفل الجدول . أما نصف تفاعل الأكسدة (الأنود) يكون هو القطب المدون أعلى الجدول .

فعلى سبيل المثال نعتبر خلية مكونة من قطب النيكل والفضة القياسية :

$$Ni^{2+} / Ni \quad , \quad Ag^+ / Ag$$

ونتائج جهود الأقطاب هى كالتالى :

$$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni . \quad \zeta^0 = -0.25V \qquad \text{........ (62)}$$

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag . \quad \zeta^0 = +0.799V \qquad \text{........ (63)}$$

يعتبر أيون الفضة الأكثر ميلاً للاختزال ، فيكون قطب الفضة Ag^+ / Ag هو الكاثود ، وقطب النيكل هو الأنود . ونصف التفاعل الحادث عند الأنود هو الأكسدة وجهد نصف الخلية هو جهد التأكسد

$$\text{anode} : Ni \longrightarrow Ni^{2+} + 2e^-$$
$$\zeta^0 = +0.25V \qquad \text{....... (64)}$$

$$\text{cathode} : 2e^- + 2Ag^+ \longrightarrow 2Ag.$$
$$\zeta^0 = +0.799V \qquad \text{...... (65)}$$

وبالجمع نحصل على التفاعل الكلى للخلية ، وكذا القوة الدافعة الكهربية للخلية كالتالى :

$$Ni + 2Ag^+ \longrightarrow Ni^{++} + 2Ag ;$$
$$\zeta^0 = +1.049V \qquad \text{..... (66)}$$

لاحظ أن نصف التفاعل المتضمن اختزال أيونات الفضة Ag^+ ضرب فى 2 ، وذلك لكى تحذف الإلكترونات المفقودة والمكتسبة عند جمع (64) , (65) .

أما الطريقة الثانية والمستخدم فيها جهود الأقطاب فى حساب القوة الدافعة الكهربية ، فتتضمن طرح جهد قطب الأنود (القيمة القريبة من قمة الجدول) من جهد قطب الكاثود (القيمة القريبة من قاع الجدول) . وهذه الطريقة الرياضية تؤدى إلى النتيجة نفسها ، المستخدم فيها تغيير إشارة جهد قطب الأنود . وبالتحقيق يكون الأنود للخلية موجوداً على يسار الخلية ، وبالتالى يكون قطب الكادميوم هو أنود الخلية :

$Cd \mid Cd^{2+} \parallel Ag^{+} \mid Ag$

ويكون التفاعل الكلى للخلية هو

$$Cd + 2\,Ag^{+} \longrightarrow Cd^{++} + 2Ag \qquad \text{.......... (67)}$$

وتكون القوة الدافعة الكهربية القياسية ، هى :

$$\zeta^{0} = \zeta^{0}\,(\text{right}) - \zeta^{0}\,(\text{left}) \qquad \text{........... (68)}$$

بالتعويض من القيم الموجودة فى الجدول :

$$\zeta^{0} = (+\,0.799) - (-0.403) \qquad \text{......... (69)}$$
$$= +\,1.202 \text{ volt}$$

والقيمة الموجبة للقوة الدافعة الكهربية تدل على أن الخلية تعمل ، وأن التفاعل يسير كما هو موضح ، أما إذا رسمت الخلية بطريق الخطأ على الصورة :

$$Ag \mid Ag^{+} \parallel Cd^{2+} \mid Cd$$

والتى تؤدى إلى التفاعل التالى :

$$2Ag + Cd^{2+} \longrightarrow 2Ag^{+} + Cd \qquad \text{.......... (70)}$$

وتكون النتيجة كالتالى :

$$\zeta^{0} = \zeta^{0}\,(\text{right}) - \zeta^{0}\,(\text{left}) \qquad \text{........... (71)}$$

$$= (-0.403) - (+0.799) \qquad \text{........... (72)}$$

$$= -1.202V.$$

والإشارة السالبة للقوة الدافعة الكهربية للخلية تعنى أن الخلية لا تعمل فى الاتجاه الموضح عاليه ، ويكون تفاعل الخلية هو عكس التفاعل المكتوب وأيضاً نعكس رسم الخلية ، قبل الوصول إلى نتيجة مناسبة :

$$3e^{-} + Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe \qquad \zeta^{0} = 0.036V \qquad \text{......... (73)}$$

$$2e^{-} + 2H^{+} \rightleftharpoons H_{2} \qquad \zeta^{0} = 0.00V \qquad \text{......... (74)}$$

ويمكن استنتاج أن غاز الهيدروجين وأيونات الحديديك هى ناتج اتحاد الحديد مع أيونات الهيدروجين (ζ^{0} للتفاعل التام هى $+\,0.036V$) ؛ حيث إن حالة الحديد(II) تقع بين الحديد العنصرى وحالة الحديد (III) . وعندما تفقد ذرة الحديد إلكترونين وتتحول إلى Fe^{2+} ؛ تعاكس أى زيادة فى الأكسدة ، وذلك كما هو مبين فى المعادلة التالية :

$$e^{-} + Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad \zeta^{0} = 0.771V \qquad \text{..... (75)}$$

حيث يعطى التفاعل أيونات Fe^{2+} فقط

ويمكن استيضاح ذلك الأمر باختبار نصف التفاعل التالى :

$$2e^{-} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe \qquad \zeta^{0} = -\,0.440V \qquad \text{..... (76)}$$

ويكون ζ^0_{ox} لتحضير أيونات الحديدوز Fe^{2+} من اتحاد عنصر الحديد مع أيونات الهيدروجين (0.440V) ، وهي أكبر من تلك القيمة المصاحبة لإنتاج Fe^{3+} (+0.036V) ، وبذلك يكون الاحتمال الأول هو الأنسب .

جدول (3-8) : السلسلة الكهروكيميائية للعناصر

(جهود الأقطاب القياسية للعناصر) .

E^0 (volts)	Half-reaction
2.87	$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$
2.00	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$
1.78	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$
1.69	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$
1.49	$8H^+ + MnO_4 + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$
1.47	$2ClO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons Cl_2 + 6H_2O$
1.36	$Cl_2\ (g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$
1.33	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$
1.28	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$
1.23	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$
1.09	$Br_2\ (aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$
0.80	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$
0.77	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$
0.54	$I_2\ (aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$
0.52	$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$
0.34	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$
2.27	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$ 0
0.22	$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$
0.00	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$
-0.04	$Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe$
-0.13	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$
-0.14	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$
-0.25	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$
-0.36	$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$
-0.44	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$
-0.74	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$
-0.76	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$
-0.83	$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$
-1.03	$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$
-1.67	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$

-2.38	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$
-2.71	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$
-2.76	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$
-2.90	$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba$
-2.92	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$
-3.05	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$

تأثير التركيز على جهود الأقطاب :

جهود الخلية التى تتواجد فيها الأصناف المتفاعلة بتركيزات تختلف عن القيم القياسية ، يمكن الحصول عليها بتطبيق معادلة نرنست :

$$\zeta = \zeta^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \qquad .... (77)$$

حيث ζ^0 هى قيمة القوة الدافعة الكهربية القياسية للخلية ، R الثابت التام للغازات وهو (1.987 سعر/ °مطلقة / مول) ، T درجة الحرارة المطلقة ، n عدد مولات الإلكترونات فى التفاعل (أو عدد الفاراداى فى الخلية) .

F هو ثابت فاراداى ، وهى 23.06 سعر / فولت . مول .

وتستخدم جهود الأقطاب فى تقييم تفاعلات الأكسدة والاختزال ، التى تحدث خارج الخلية الكهروكيميائية ، ويمكن استخدام كلتا الطريقتين السابق شرحهما لتحديد تفاعلات الأكسدة والاختزال ويكون نصف التفاعل الموضح فى الجدول ، والذى يعتبر تفاعل اختزال فى الاتجاه من اليسار إلى اليمين ، وذلك باستخدام الصورة المتأكسدة للعنصر أو الجزئ أو الأيون المستقبل للإلكترونات لإنتاج الصورة المختزلة :

$$\text{(oxidised form)} + ne^- \rightleftharpoons \text{(Reduced form)} \qquad .... (78)$$

ومن الجدول المرفق ، يمكن لأى صورة مختزلة فعاليتها تساوى الوحدة أن تختزل الصورة المؤكسدة . ومن وضع العناصر التالية فى الجدول .. فإن أنصاف التفاعلات تكون :

$$2e^- + I_2 \rightleftharpoons 2I^- \qquad \zeta^0 = +0.536V \qquad .... (79)$$

$$2e^- + Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl^- \qquad \zeta^0 = +1.630V \qquad .... (80)$$

ويمكن للصورة المختزلة I^- أن تختزل الصورة المؤكسدة Cl_2

$$Cl_2(g) + 2I^-_{(aq)} \longrightarrow 2Cl^-_{(aq)} + I_2(s) \qquad .... (81)$$

$$\zeta^0 = +0.824 \qquad .... (82)$$

فالأصناف التى لها ميل كبير للأكسدة (المواد المختزلة القوية) ، تكون صوراً مختزلة لنصف تفاعل فى أعلى الجدول (3-8) ، أما الصور المؤكسدة لأنصاف التفاعل والموجودة أسفل الجدول فلها ميل كبير للاختزال (وهى مواد مؤكسدة قوية) . وحيث إن ζ تتغير بتغير التركيزات ، فإن هناك تفاعلات كثيرة غير متاحة ، يمكن أن تحدث بتغيير تركيزات الأصناف المتفاعلة .

وعلى جانب آخر ، فهناك بعض التفاعلات التى يمكن لها أن تحدث نظرياً تكون بطيئة بدرجة كبيرة ؛ بحيث إنها تكون غير مقبولة من الوجهة العملية . ولكى يستفاد من الجدول ، لابد من أخذ جميع أنصاف

التفاعلات فى الاعتبار ، وتكون قيمة ln Q فى المعادلة (77) هى اللوغاريتم الطبيعى لنسبة النواتج على المتفاعلات . والحاصل Q هو كسر مشتق من فعاليات المواد المذابة والغازات المستعملة فى الخلية . وتساوى فعالية كل مادة مرفوعة لأس معامل هذه المواد فى المعادلة الكيميائية المتزنة . بسط هذا الكسر Q يساوى حاصل ضرب الفعاليات للمواد المدونة على يمين المعادلة الكيميائية ، والمقام هو حاصل ضرب الفعاليات للمواد المبينة على يسار المعادلة الكيميائية ؛ وحيث إن الفعالية للمواد الصلبة النقية تعتبر قيمتها الوحدة .. فإن الفعالية للصلب = 1 ، والتفاعل الافتراضى التالى فى خلية ما :

$$wW + xX \longrightarrow yY + zZ \qquad .... (83)$$

حيث تمثل الرموز الصغيرة معاملات المواد فى المعادلة الكيميائية المتزنة :

$$Q = \frac{(a_Y)^y \, (a_Z)^z}{(a_W)^w \, (a_X)^x} \qquad .... (84)$$

وتعتبر فعاليات المواد فى المحلول هى التركيز المولارى للمواد . أما فعالية الغازات فهى الضغط الجزئى للغاز بالجو . وإذا عوضنا عن قيم الثوابت فى معادلة نرنست ، بالضرب فى 2.303 لتحويل اللوغاريتم الطبيعى إلى لوغاريتم للأساس 10، T هى 298 درجة مطلقة

$$\zeta = \zeta^0 - \frac{0.05916}{n} \log Q \qquad .... (85)$$

فعندما تكون الفعالية للمواد = 1 (الحالة القياسية) ، (Q = 1) ، (log Q=0) ؛

فعلى ذلك تكون $\zeta = \zeta^0$. ويمكن استخدام معادلة نرنست لحساب القوة الدافعة الكهربية لخلية كهروكيميائية ، مكونة من أقطاب غير قياسية ، أو أنها تستخدم لحساب جهد قطب لنصف خلية ؛ حيث تكون فعالية الأصناف كلها مساوية للوحدة .

مثال (8) :

احسب جهد قطب الخارصين Zn^{++} / Zn ؛ حيث تركيز أيونات الخارصين يساوى 0.1M

الحل:

المعادلة هى $\quad 2e^- + Zn^{2+} \longrightarrow Zn$

تتضمن المعادلة زوجاً من الإلكترونات المكتسبة ، وإذا عوضنا عن $[Zn^{++}]$ للدلالة على التركيز المولارى لأيونات الخارصين Zn^{++} .. فإن :

$$\zeta = \zeta^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[Zn^{++}]} \qquad .... (86)$$

ζ^0 لقطب الخارصين من الجدول هى (-0.76V)

$$\zeta = -0.76 - \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{1}{0.1}\right) \qquad .... (87)$$

$$= -0.76 - 0.0296\ (1) = 0.79V.$$

مـــثال (9) :

(أ) احسب جهد الخلية التالية :

$$Ni \mid Ni^{2+}\ (0.01M) \parallel Cl^-\ (0.2M) \mid Cl_2\ (1atm) \mid pt$$

(ب) احسب ΔG لتفاعل الخلية

الحـــل :

(أ) يتضمن تفاعل الخلية 2 فارادای من الكهربية فى التفاعل التالى :

$$Ni + Cl_2 \longrightarrow Ni^{2+} + 2Cl^-$$

وعليه يكون (n = 2) ، وقيمة القوة الدافعة الكهربية القياسية للخلية هى :

$$\zeta^0 = \zeta^0 \left(Cl_2/Cl^-\right) - \zeta^0 \left(Ni^{2+}/Ni\right) = +1.61V$$

لذا فإنه بتطبيق معادلة نرنست ، نحصل على

$$\zeta = \zeta^0 - \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{\left[Cl^-\right]^2 \left[Ni^{2+}\right]}{\left[Cl_2\right]} \right)$$

$$= +1.61 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(0.2)^2\ (0.01)}{(1)}$$

$$= +1.61 - 0.0296 \log (0.0004)$$

$$= +1.61 - 0.10 = 1.71V$$

$$\because \quad \Delta G = -nF\zeta$$

$$= -2\ (23.100\ cal/V)\ (1.71V)$$

$$= -79.000\ cal = -7.9\ k\ cal.$$

خـــلايا التركيز : Concentration Cells

حيث إن جهود الأقطاب تعتمد على تركيز الأيونات المستخدمة فى القطب ، فيمكن تصميم خلية مكونة من قطبين لمادة واحدة ، ولكنها مختلفة فى تركيز الأيونات .

فعلى سبيل المثال ، الخلية التالية :

$$Cu \mid Cu^{2+}\ (0.01M) \mid Cu^{2+}\ (0.1M) \mid Cu$$

من المعادلة نحصل على :

$$2e^- + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu \qquad \text{.......... (88)}$$

$$\zeta^0 = +0.34V$$

تبعاً لقاعدة لوشاتيليه .. فإن زيادة تركيز أيونات النحاسيك Cu^{2+} تدفع التفاعل للأمام (أى اليمين) ، وبذلك تزداد قيمة جهد الاختزال ، بينما يؤدى خفض تركيز أيونات Cu^{2+} إلى التفاعل العكسى ؛ أى ناحية

اليسار ، ويكون تفاعل الخلية كالتالى :

$$Cu + Cu^{2+}(0.1M) \longrightarrow Cu^{2+}(0.01M) + Cu \quad .... (89)$$

وتكون ζ^0 لهذه الخلية مساوية للصفر ؛ حيث إن القطب يكون نصفى الخلية ؛ لذا :

$$\zeta = 0.00 - \frac{0.0591}{2}\log\left(\frac{0.01}{0.1}\right)$$

$$= -0.0296\ (-1) = +0.0296V$$

جهود الأقطاب وعملية التحليل الكهربي :

يمكن تقدير جهود الأقطاب تحت ظروف انعكاسية لخلية فلتائية تعمل تلقائيا ، فإن القوة الدافعة الكهربية المقاسة للخلية لا تساوى القوة الدافعة الكهربية الحقيقية ؛ حيث إنه عند إنتاج تيار كهربائى .. فإن الخلية تعمل تحت ظروف انعكاسية .

القوة الدافعة الكهربية للخلية والمحسوبة من جهود الأقطاب ، تمثل أقصى فولت يمكن للخلية أن تنتجه ، ويمكن حسابه إذا طبقنا فولتا خارجياً مقاساً ، تكون قيمته بحيث توقف انسياب الإلكترونات .

أ - إذا كان الفولت الخارجي يزيد زيادة ضعيفة عن تلك القيمة التى تعطيها الدائرة .. فإن خط السير سوف ينعكس ، وستبدأ عملية التحلل الكهربى .

وبالتالى تعطى جهود الأقطاب أقل قيمة فولت ، يكون مطلوباً . ومن الوجهة العملية .. فإن استخدامه، يكون أعلى من القيمة المحسوبة ؛ لبدء عملية التحليل الكهربى ، ويستخدم جزء من الزيادة فى الفولت للتغلب على المقاومة الكهربية للخلية . أما الباقى فيكون مطلوباً للتغلب على مؤثرين آخرين؛ فالأولى تسمى استقطاباً تركيزياً.

وينشأ ذلك عن التغيرات فى تركيز الإلكتروليت حول الأقطاب ، أثناء عملية التحليل الكهربى ؛ حيث تنتج أيونات وتستهلك أخرى .

إن التدرج فى التركيز الحادث فى الخلية بالتأثير يسمى تركيز الخلية ، وتنتج عنه قوة دافعة كهربية ، تعاكس الفولت المستخدم ، ويمكن تقليل أثر الاستقطاب هذا ، بتقليب المحلول الإلكتروليتى أثناء عملية التحلل الكهربى .

أما الأثر الآخر ، فيجعل الفولت المستخدم للتحلل أكبر من القوة الدافعة الكهربية الانعكاسية ، ويسمى فوق الجهد . ويعتقد أن هذا ينشأ عن المعدل البطئ للتفاعل عند الأقطاب ؛ فالزيادة فى الفولت المستخدم تجعل عملية التحلل الكهربى تسير بمعدل كبير . وفوق الجهد لترسيب المعادن يكون منخفضاً ، ولكن القيمة المطلوبة لتصاعد غاز الهيدروجين أو غاز الأكسوجين تكون عالية ، وتختلف قيمتها باختلاف المادة المستخدمة فى الأقطاب ، ويمكن أن تصل قيمتها إلى فولت أو أكثر .

وتستخدم عملية التحليل الكهربى فى التحليل الكمى للسبائك والخامات ، ولبعض المركبات أو المخاليط التى تشتمل على عناصر . وبزيادة الفولت المستخدم فى عملية التحلل الكهربى فى المحلول المائى ، تتعادل الأيونات عند الكاثود. لخفض قيمة جهد القطب ، يمكن أن يحدث اختزال للماء ، وتكون ζ^0 للاختزال هى -0.828V .

وفى المحاليل المائية المتعادلة ، يكون تركيز OH^- هو 10^{-7} مولر وليس 1 مولر، وتحسب قيمة ζ للمحاليل المائية المتعادلة باستخدام معادلة نرنست كالتالى :

$$2e^- + 2H_2O \longrightarrow H_2 + 2OH^-$$

$$\zeta = 0.414V \qquad \text{.......... (90)}$$

وبذا يكون من المستحيل اختزال أى صنف مائى ، وذلك بجهد قطبى أكثر سالبية عن 0.414V - ، وهى جهد اختزال الماء ، وبسبب زيادة فوق الجهد للهيدروجين، فيمكن الطلاء على الكاثود ، باستخدام معادلة لها جهد قطب أكثر سالبية عن تلك التى تستخدم فى اختزال الماء ؛ حتى تصل إلى $\zeta^0 = 0.763V$ والمتضمنة الخارصين . وعند الأنود فإن الأصناف الموجودة تتأكسد ، وذلك فى عكس ترتيب جهود الأقطاب .

وفى تحلل المحاليل المائية يمكن أكسدة المياه ، ففى المحاليل المائية المتعادلة (تركيز أيونات الهيدروجين = 10^{-7} مولر) ، تكون عملية التأكسد على عكس التفاعل التالى :

$$4e^- + 4H^+ + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$$

$$\zeta = +0.815V \qquad \text{.......... (91)}$$

ولانطلاق غاز الأكسوجين ، فإن فوق الجهد العالى يكون مطلوباً ، وعليه تحدث أكسدة أيونات الكلوريد عند التحلل الكهربى لمحلول مائى للكلوريد .

$$2e^- + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2Cl^-$$

$$\zeta^0 = +1.36V \qquad \text{.......... (92)}$$

ويكون فوق الجهد للكلور أقل من فوق الجهد للأكسوجين . وتختلف نواتج التحلل الكهربى باختلاف تركيز الأيونات فى المحلول ؛ حيث تعتمد القوة الدافعة الكهربية للخلية على التركيزات . فعلى سبيل المثال ، ينشأ عن التحلل الكهربى للمحاليل المخففة للكلوريدات تصاعد غاز الأكسوجين عند الأنود وليس غاز الكلور.

وهناك إلى جانب التفاعلات الابتدائية عند الأقطاب ؛ حيث يتم انتقال إلكترونى ، تحدث بعض التفاعلات الثانوية . وعلى سبيل المثال إذا تصاعد غاز الكلور فى محلول قلوى تتكون أيونات ClO^- أو ClO_3^- ، وذلك من تفاعل غاز الكلور مع أيونات الهيدروكسيد، وإذا انطلق غاز الكلور على قطب الفضة (الأنود) يتكون AgCl .

وفيما يلى بعض تفاعلات الاختزال وجهد الاختزال لكل حالة :

$$e^- + Na^+ \longrightarrow Na \qquad \zeta^0 = -.714V \qquad \text{....... (93)}$$

$2e^- + Fe^{+2} \longrightarrow Fe \quad \zeta = -0.440V$ .... (94)

$2e^- + Cu^{2+} \longrightarrow Cu \quad \zeta^0 = +0.337V$ .... (95)

$e^- + Ag^+ \longrightarrow Ag \quad \zeta^0 = +0.799V$ .... (96)

ويكون اختزال الماء كالتالى :

$$2e^- + 2H_2O \longrightarrow H_2(g) + 2OH^- ,$$

$$\zeta = -0.414 \quad .... (97)$$

وإذا أخذنا فوق الجهد للهيدروجين في الاعتبار ، يكون جهد الاختزال الماء هو0.714V- ، ويحدث أن يتم الطلاء بالفضة أولاً ، ويكون الفولت الذى يحدث عنده الطلاء مساوياً لجهد الأكسدة للماء (-0.415V) ، هذا إلى جانب جهد الاختزال للفضة (+0.799V) ، أو (-0.616V) .

وبعد إزالة الفضة ، يتم الطلاء بالنحاس عند (-1.088V) ، ثم الحديد عند (-1.855V) ، واختزال الماء (جهد نصف الخلية = -0.714V) ، يحدث قبل ذلك اختزال أيونات الصوديوم ؛ (حيث جهد نصف الخلية = -2.714V) وعند 2.129V يتصاعد غاز الهيدروجين عند الكاثود . ويمكن لأيونات الصوديوم أن تختزل فى غياب الماء ؛ بمعنى أن يتم التحلل الكهربى لمصهور ملح الطعام .

الخلايا الجلفانية التجارية Commercial Galvanic Cells :

يوجد عديد من الخلايا الجلفانية الفلتائية ، ذات القيمة التجارية فالخلية الجافة (شكل 8 - 12) تحتوى على وعاء من الخارصين (الذى يعمل كأنود) ، ويملأ بعجينة رطبة من كلوريد الأمونيوم وكلوريد الخارصين ، وتشتمل على قطب جرانيت (الكاثود) محاطاً بثانى أكسيد المنجنيز ، وتكون التفاعلات عند الأقطاب كالتالى .

anode : $Zn \longrightarrow Zn^{++} + 2e^-$ .... (98)

cathode : $2e^- + 2MnO_2 + 2NH_4^+ \longrightarrow Mn_2O_30$

$+ H_2O + 2NH_3$ .... (99)

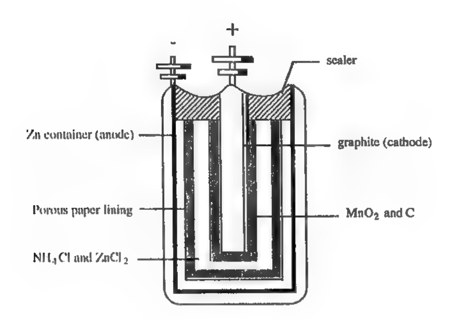
وتنتج الخلية الجافة جهداً يتراوح بين 1.25 إلى 1.5 فولت .

وهناك نوع آخر من الخلايا الجافة يستخدم فى الأجهزة الكهربية الدقيقة (مثل : السماعات – وسائل تقوية السمع) ، وتشتمل على وعاء من الخارصين ، يستخدم كأنود وعمود كربون (كاثود) . وأكسيد الزئبق II الرطب مختلطاً مع هيدروكسيد البوتاسيوم كإلكتروليت ، ويحاط الإلكتروليت بورق مثقب ؛ بحيث يكون معزولاً عن أنود الخارصين . ويساوى جهد الخلية من هذا النوع 1.35V فولت .

وتكون تفاعلات الأقطاب كما يلى :

anode : $Zn + 2OH^- \longrightarrow Zn(OH)_2 + 2e^-$ ..... (100)

cathode : $2e^- + HgO + H_2O \longrightarrow Hg + 2OH^-$ ..... (101)



شكل (8 - 11) : خلية جافة

مركم الرصاص

ويتركب مركم الرصاص من أنود من الرصاص ، وشبكة من الرصاص مملوءة بثاني أكسيد الرصاص كاثوداً ، والإلكتروليت هو حمض الكبريتيك ، وتفاعلات نصفى الخلية تكون كالتالى :

$$\text{anode} \quad : pb(s) + SO_4^{--} \longrightarrow pbSO_4 + 2e^- \qquad \ldots (102)$$

$$\text{cathode} \quad : 2e^- + pbO_2(s) + SO_4^{--} + 4H^+ \longrightarrow pbSO_4(s) + 2H_2O \ldots \quad (103)$$

ومن الوجهة العملية ، يزداد التيار الناتج من المركم بجعل الخلية تتكون من عدد من صفائح الكاثود ، تتصل مع بعضها وتترتب فى تبادل مع عدد من صفائح الأنود المرتبطة أيضاً مع بعضها . ويكون جهد الخلية الواحدة 2 فولت ، وتحتوى البطارية على ثلاث أو ست خلايا ، متصلة على التوازى لتكوين بطارية 6 أو 12 فولت .

يمكن عكس تفاعلات القطب البطارية (لمركم الرصاص) ، وذلك باستخدام مصدر تيار خارجى . وبهذه الطريقة يمكن إعادة شحن البطارية . وحيث إن حمض الكبريتيك المستخدم يستهلك حيث تستقبل البطارية تياراً ، يمكن تحديد حالة شحن البطارية ، وذلك بقياس كثافة إلكتروليت البطارية .

وتعد بطارية (مركم) النيكل – كادميوم ، ذات عمر أطول من مركم الرصاص ، ولكنها أغلى ثمناً .

anode : $Cd(s) + 2OH^- \longrightarrow Cd(OH)_2 + 2e^-$ .... (104)

cathode : $2e^- + NiO_2(s) + 2H_2O \longrightarrow Ni(OH)_2 + 2OH^-$ .... (105)

وجهد الخلية الواحدة في بطارية النيكل – كادميوم يساوى 1.4 فولت ، ويمكن إعادة شحن البطارية .

خلايا الوقود :

تسمى الخلايا الكهربية المصممة لتحويل الطاقة الناتجة من احتراق الوقود مثل الهيدروجين ، أول أكسيد الكربون ، أو الميثان مباشرة إلى طاقة كهربية خلايا الوقود ، ونظرياً تنطلق 100% من الطاقة الحرة بالاحتراق

فعلى الرغم من الوصول إلى كفاءة تصل إلى 60% أو 70% ، فإن خلايا الوقود الحالية تصل كفاءتها إلى ضعف العمليات ، التى تستخدم حرارة الاحتراق لتوليد كهربية بالطرق الميكانيكية . وفى خلية الوقود يندفع غاز الهيدروجين وغاز الأكسوجين كفقاقيع غازية ، خلال أقطاب الكربون المثقبة ، وذلك فى وجود محلول مركز واحد من هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم ، ويمكن استعمال العوامل المساعدة فى الأقطاب

$C \mid H_2(g) \mid OH^- \mid O_2(g) \mid C$

وتستهلك النواتج الغازية وتكون تفاعلات الأقطاب كما يلى :

anode : $2H_2(g) + 4OH^- \longrightarrow 4H_2O + 4e^-$ ...... (106)

cathode : $4e^- + O_2(g) + 2H_2O \longrightarrow 4OH^-$ ..... (107)

ويكون التفاعل الكلى للخلية ، هو :

$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$ ..... (108)

وتحفظ الخلية عند درجة حرارة عالية ، ويتبخر الماء الناتج من الخلية بمجرد تكوينه .

أسئلة ومسائل عامة

(1) اذكر الفرق بين التوصيل المعدنى والتوصيل الإلكتروليتى .

(2) تكلم عن خصائص خلية التحلل الكهربى .

(3) فى إجراء عملية التحلل الكهربى لمحلول حمض الكبريتيك المخفف بين قطبين من البلاتين. ما التفاعلات التى تحدث عند الأقطاب ؟ وماذا يحدث فى تركيز الحمض ؟

(4) اكتب التفاعلات عند الأقطاب لعمليات التحلل الكهربى التالية :

(أ) محلول نترات الفضة بين قطبين من الفضة .

(ب) محلول كلوريد الصوديوم بين قطبين من الكربون .

(جـ) مصهور كلوريد الصوديوم بين قطبين من الجرافيت .

(5) عرف ما يلى :

- الفاراداى

- القوة الدافعة الكهربية للخلية

- الكولوم

- الخلية الجلفانية

- جهد الاختزال

(6) اكتب معادلة نرنست .

(7) كيف تتم تنقية فلز النحاس غير النقى ؟

(8) كيف يتم الترسيب بالكهرباء ؟

(9) اكتب رمز خلية جلفانية ، تتم حسب التفاعل التالى :

$$Fe\,(s) + cd^{2+}{}_{(aq)} \longrightarrow Fe^{2+}{}_{(aq)} + cd\,(s)$$

ما المصعد وما المهبط فى هذه الخلية ؟

(10) وضح التفاعلات التى تحدث فى مركم الرصاص ، عندما يبدأ تشغيل السيارة .

كيف يمكن إعادة شحن هذا المركم ؟

(11) ما مزايا بطارية (النيكل – كادميوم) بالنسبة للخلية الجافة ؟

(12) احسب كمية النيكل التى يتم ترسيبها من محلول كبريتات النيكل ، عند إمرار تيار شدته 1.05 أمبير فى زمن قدره ساعة [الوزن الذرى للنيكل = 58.71] .

(13) احسب الزمن اللازم لترسيب 0.223 gm من النحاس ، عند إمرار تيار شدته 0.578 أمبير فى محلول كبريتات النحاس . [الوزن الذرى للنحاس = 63.5] .

(14) كم عدد الكولومات والفارادای التی يعطيها تيار شدته 10 أمبير فی 8 ساعات؟

(15) كم جراماً من الكروم يترسب عند اختزال أيونات الكروم Cr^{3+} بتيار شدته 1.5 أمبير فی نصف ساعة ؟ [الوزن الذرى للكروم = 51.99]

(16) احسب قيمة التيار الكهربى اللازم لأكسدة 1 جم من الماء فی ساعتين .

(17) احسب الشغل المبذول فی انسياب تيار شدته 1.2 أمبير لمدة 5 دقائق ، عند جهد قدره 110 فولت .

(18) وضح أيًا من التفاعلات تلقائى ، وأيها غير تلقائى :

a- $Sn^{2+} + 2SO_4{}^{2-} \longrightarrow Sn + S_2O_8^{2-}$.

b- $pb + pbO_2 + 4H^+ + 2SO_4{}^{2-} \longrightarrow 2pbSO_4 + 2H_2O$.

c- $Mn^{2+} + 2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + Mn$.

(19) جهد الخلية القياسى للتفاعل التالى :

$Mg + Ni^{2+} \longrightarrow Ni + Mg^{2+}$

هو 2.13 فولت .

احسب ΔG^0 للتفاعل .

(20) احسب جهد الخلية الممثلة بتفاعل الخلية التالية :

$2Al + 3Fe^{2+}(0.0010M) \longrightarrow 2Al^{3+}(0.1M) + 3Fe$

(21) أضيف غاز HCl إلى محلول نترات الفضة $AgNO_3$ ، تسبب فی ترسيب AgCl ، وذلك إلى أن وصل تركيز أيونات الكلوريد فی المحلول إلى 0.1 مولر. ولقد غمس فی المحلول قطب الفضة ، وتم توصيل نصف هذه الخلية مع نصف خلية الخارصين والمحتوية على 1 مولر من أيونات الخارصين Zn^{2+} . وقد وجد أن قيمة جهد الخلية يساوى 1.04 فولت عندما استخدم الخارصين كأنود .

(أ) اكتب تفاعل الخلية .

(ب) احسب تركيز أيونات الفضة Ag^+ فی محلول يشتمل على قطب الفضة .

(جـ) احسب قيمة k_{sp} لكلوريد الفضة .

(22) للتفاعل التالى :

$HCOOH\ (l) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$

$\Delta H^0 = +15.69$ KJ. , $\Delta S^0 = +215.27$ J/°K

هل انحلال حمض الفورميك بالصورة الموضحة تلقائى ؟ وضح ذلك .

الفصل التاسع

الظاهـــرة الســطحية

- الشد السطحي وطاقة السطح الحرة
- شغل التماسك وشغل التلاصق
- زاوية التلامس والبلل
- طرق قياس الشد السطحي للسوائل
- التوتر السطحي ودرجة الحرارة (طاقة السطح الجزيئية)
- الباراكور
- الامتزاز
- انتشار السوائل
- الطبقات الممتزة والمكونة من مواد غير ذائبة على سطوح السوائل
- امتزاز الغازات على سطح الصلب
- أنواع الامتزازات
- أيزوثيرمات الامتزاز
- أيزوثيرم لانجماير للامتزاز

- نظرية برونر-إميت- تيلر
- الامتزاز من المحاليل
- تطبيقات على عمليات الامتزاز
- الكروماتوجرافى
- الأدلة الممتزة
- المواد المبللة للأسطح والمنظفات الصناعية

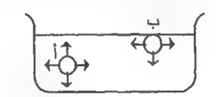
مقدمة :

تختلف خواص المادة على السطح عنها فى داخلها ، ويرجع ذلك إلى أن الجزيئات أو الأيونات فى داخل المادة تكون محاطة من جميع الجهات بمجال متجانس من القوى الناتجة من الجزيئات المجاورة لها ، بينما تكون الجزيئات على السطح معرضة للشد من جهة واحدة فى الداخل ، بينما تكون فى الجهة المقابلة ليست تحت تأثير هذه القوى . وأهم الظواهر السطحية هى ظاهرة الشد السطحى والادمصاص ، وبعض الظواهر السطحية الكهربية .

الشد السطحى وطاقة السطح الحرة

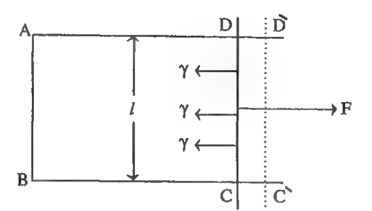
Surface tension and Surface energy

نعتبر أن هناك سائلاً موضوعاً فى إناء مفتوح شكل (9 - 1) ، يكون هذا السائل عند السطح معرضاً لبخاره . أما جزيئات السائل فى الداخل تكون متجذبة أو معرضة للشد من جميع الجهات (عن طريق الجزيئات المجاورة) بينما تكون الجزيئات على السطح مشدودة ناحية الداخل ، وهذا بسبب شد الجزيئات على السطح إلى الداخل (وهذا يؤدى إلى نقصان عدد الجزيئات الموجودة على السطح) ويحدث شد للسطح إلى أقل مساحة ممكنة ، وهذا يؤدى إلى ما يسمى بالتوتر أو الشد السطحى . وهذا الشد السطحى يجعل السطح فى شد إلى الداخل ، ويعاكس أية محاولة لزيادة سطح السائل . ولزيادة مساحة السطح ، فلا بد للجزيئات أن تنسحب من الداخل إلى ناحية السطح ، ويكون ذلك ضد قوة الجذب إلى الداخل ، وبالتالى فلابد من بذل شغل لزيادة أى مساحة على السطح .



شكل (9 - 1) : جزئ السائل فى وسط الإناء وعلى سطح السائل .

فإذا أخذنا فى الاعتبار غشاءً من السائل داخل سلك ABCD على هيئة مستطيل (شكل 9 - 2) ، ويكون الجانب CD متحركاً . ونتيجة الشد السطحى ، فإن غشاء السائل يميل إلى سحب الجانب CD ناحية الشمال ، ولكى نحفظ الضلع CD فى وضعه لابد من استخدام قوة F موازية للسطح وعمودية على CD ؛ وذلك لتكافئ الشد السطحى. إذا كانت تلك القوة هى γ وهى القوة لكل سم ، التى تعمل على طول الخط CD ؛ لذا فإن



شكل (9 - 2) : كيفية حساب قيمة الشد السطحى γ لسائل .

$$F = 2\gamma L \qquad \text{...... (1)}$$

ويكون لغشاء السائل وجهان ، ومن المعادلة (1) تكون $\gamma = \frac{F}{2L}$ وهى القوة مقدرة بالداين ، والتى تعمل على طول 1سم من السطح . فإذا تحرك الجانب CD إلى C` D` ، فإن كمية من الشغل يجب أن تبذل ، وهى :

$$W = FX = 2\gamma LX = \gamma \Delta A$$

$$\therefore \gamma = \frac{W}{\Delta A} \qquad \text{..... (2)}$$

حيث ΔA تمثل السطح الجديد للسائل . ومن المعادلة (2) يمكن تعريف γ بأنها الشغل معبراً عنه بالإرج اللازم لتكوين 1سم^2 من مساحة السطح ، أو بمعنى آخر يمتلك سطح السائل كمية من الطاقة الحرة تصل إلى γ إرج / سم^2 . ويكون للطاقة السطحية الحرة وقوة الشد السطحى القيمة γ نفسها حيث إن erg / cm^2 هى نفسها dyne / cm فإذا كان هناك حجم لسائل ويتحرك بحرية ، فإنه يأخذ شكل الكرة؛ حيث إن الكرة تمتلك أقل نسبة للسطح : الحجم .

شغل التماسك وشغل التلاصق (معادلة دوبريه)

Work of adhesion and work of cohesion (Dupre's equation)

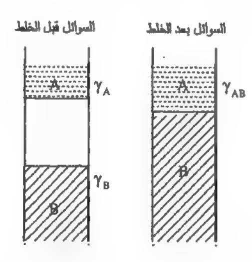
فى بادئ الأمر ، لابد من التفرقة بين كميتين :

(1) قوى التماسك :

وهى تعتمد على قوى التجاذب المتبادلة بين جزيئات المادة الواحدة ، وتكون هى المسئولة عن المظهر المتماسك للمادة ؛ أى بمعنى : إلى أى مدى تكون المادة متماسكة .

(2) قوى التلاصق :

تعتمد على التجاذب بين جزيئات مادة وجزيئات مادة أخرى ، وتكون مسئولة عن مدى التلاصق بين المادتين ؛ فإذا كان هناك سائل A موضوع فوق سائل آخر لايمتزج معه B، فإن التوتر البين سطحى γ_{AB} يكون أقل من الشد السطحى الأكبر . وهذا يرجع إلى أن جزيئات السائلين تجذب بعضها البعض ، عبر السطح الفاصل بينهما ؛ وبالتالى فإن الشد الداخلى الذى يعمله كل سائل على جزيئاته يقل والشد الحادث للسائل الواحد عبر السطح الفاصل على جزيئات السائل الآخر يتطلب شغلاً لفصلهما عن بعضهما، فإذا اعتبرنا سائلا A يتلامس مع سائل آخر B فى عمود مساحة مقطعه 1سم^2 شكل (9 - 3) ، فإن الشغل اللازم لفصل السائلين عن بعضهما ، يساوى الفرق بين طاقات السطح الحرة ، قبل وبعد الفصل ويسمى شغل التلاصق .



شكل (9-3) : رسم توضيحى للسوائل بعد الخلط .

$$\text{work of adhesion } \omega_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \qquad \text{.... (3)}$$

وتسمى هذه المعادلة معادلة دوبريه

فإذا كان هناك عمود سائل مساحة مقطعه 1سم^2 لسائل مستقل وانفصل إلى جزأين ، فإن الشغل المطلوب (شغل التماسك) يساوى 2γ حيث إن طاقة السطح الحرة هى 2γ بعد الفصل ، وتساوى صفراً قبل الفصل .

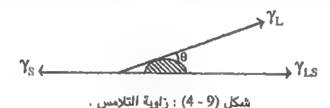
وواضح من المعادلة السابقة أنه كلما نقصت قيمة γ_{AB} زادت قوة التلاصق المعبر عنها بالقيمة ω_{AB} ، وإذا كانت القيمة ω_{AB} كبيرة لدرجة أن قيمة γ_{AB} تصل إلى الصفر ؛ فإنه يحدث انتشار بين السائلين ويختلط السائلان ؛ لأن قوى الجذب الداخلى لكلا السائلين تكاد تكون معدومة ، وعندها يكون السائلان تامى الامتزاج .

زاوية التلامس والبلل Contact angle and wetting :

يمكن تطبيق معادلة دوبريه لسائل L فى تماس مع صلب S، وعندها يكون شغل التلاصق ω_{LS} معطى بالصورة التالية :

$$\omega_{LS} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{LS} \quad .... (4)$$

ولا يمكن قياس كل من γ_S ، γ_L ، ويمكن التخلص منهما كما يلى : بفرض أن هناك سائلاً L على سطح صلب S وزاوية التلامس بينهما θ مقاسة فى ناحية السائل، (شكل 9 - 4) ، وتأخذ خطوط التماس بين السائل والصلب والبخار الأوضاع التى يعبر عنها بالقوى γ_S ، γ_L ، γ_{LS} . وعند الاتزان تكون :



شكل (9 - 4) : زاوية التلامس .

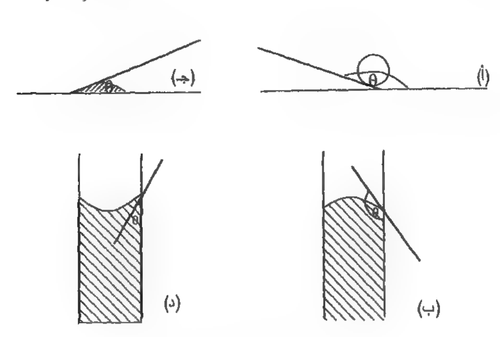
$$\gamma_S = \gamma_{LS} + \gamma_L \cos\theta \quad .... (5)$$

وبجمع المعادلتين (4) ، (5) ، يمكن شطب كل من γ_S ، γ_{LS} ، ونحصل على المعادلة التالية :

$$\therefore \ \omega_{LS} = \gamma_L (1 + \cos\theta) \quad .... (6)$$

وتعرف المعادلة رقم (6) بمعادلة يانج Young's equation . ويتضح منها أن زاوية التماس θ تعتمد على القيم النسبية لكل من شغل التماسك والتلاصق ، فإذا كانت θ أقل من 90° فإن شغل التلاصق يكون أكثر من نصف قيمة شغل التماسك ، وتكون قوة جذب السائل للصلب أكثر من نصف قوة جذب السائل لنفسه ، ويحدث البلل . وإذا وصلت قيمة θ للصفر فإن : $\omega_{LS} \simeq 2\gamma_L$

بمعنى أن السائل يلتصق بالصلب بالقوة نفسها التى يتماسك بها مع جزيئاته نفسها، ويميل إلى الانتشار الكامل على سطح الصلب ويحدث حينئذ بلل كامل السطح الصلب؛ فالبلل الذى يحدث للصلب يكون نتيجة لقوة التجاذب بين جزيئات الصلب والسائل . وبالنسبة للسوائل التى لا تبلل أسطح الصلب تصل فيها زاوية التماس θ إلى 180°. (شكل 9 - 5) .



شكل (9 - 5) : زاوية التماس للسوائل التي تبلل الأسطح

وتلك التي لا تبلل الأسطح .

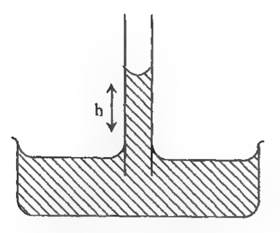
طرق قياس الشد السطحي للسوائل

Methods of measuring surface tension of liquids

(1) الارتفاع في الأنابيب الشعرية :

عند وضع أنبوبة شعرية عموديا فى سائل نصف قطرها r ، يكون سطح السائل فى الأنبوبة مقعراً إلى أعلى ، ويكون الضغط أسفل السطح داخل الأنبوبة عند النقطة A أقل من الضغط خارج الأنبوبة عند النقطة B بما يساوى $\frac{2\gamma}{r}$ ، وهذا الفرق فى الضغط هو الذى يتسبب فى اندفاع السائل داخل الأنبوبة ، ونصل إلى حالة الاتزان عندما يكون سطح السائل داخل الأنبوبة على ارتفاع h سم ، ويكون الضغط عند A يساوى الضغط عند B نتيجة الضغط الهيدروستاتيكى لعمود السائل (شكل 9 - 6) .

$$\therefore h\,(d - d^{1})\,g = \frac{2\gamma}{r} \; (1) \qquad \text{........ (7)}$$



شكل (6-9) : حساب قيمة الشد السطحي بطريقة الأنابيب الشعرية .

حيث إن d هي كثافة السائل و d' هي كثافة بخاره ، وعجلة الجاذبية = g

وحيث إن d' تكون صغيرة بالمقارنة بقيمة d ، فإن المعادلة رقم (7) تؤول إلى :

$$\therefore \gamma = \frac{1}{2} h r d g \qquad ......(8)$$

وبالنسبة للسوائل التي لا تبلل أسطح الصلب (الزجاج) ، مثل : الزئبق يكون سطح السائل في الأنبوبة الشعرية محدباً إلى أعلى ، ويكون الضغط أسفل السطح أكبر من الضغط عند السطح المستوى ، ويندفع السائل في الأنبوبة الشعرية إلى أسفل مسافة قدرها h سم ، وإذا كانت زاوية التماس = "180 فإنه يمكن تطبيق المعادلة رقم (8) .

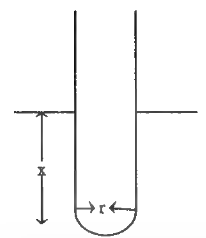
(2) طريقة أقصي ضغط في الفقاعة :

نعتبر فقاعة هوائية تكونت في نهاية أنبوبة شعرية ، نصف قطرها r ، مغمورة رأسياً في سائل إلى عمق x سم ؛ فإذا كان نصف قطر الأنبوبة صغيراً جداً ، تكون الفقاعة جزءًا من الكرة عند كل مراحل تكوينها ، ويكون الضغط اللازم لتكوين فقاعة نصف قطرها b هو :

$$P = xg\,(d - d') + \frac{2\,\gamma}{b} \qquad ......(9)$$

(بفرض إهمال d' للبخار)

$$P = xgd + \frac{2\,\gamma}{b} \qquad ......(10)$$



شكل (9-7) : تعيين الشد السطحى بطريقة الفقاعة .

حيث إن الجزء الأول (xgd) هو كمية الضغط اللازمة للتغلب على الضغط الهيدروستاتيكى للسائل ، وتمثل القيمة $\frac{2\gamma}{b}$ زيادة الضغط على السطح المقعر للفقاعة. شكل (9-7) .

وفى البداية كان نصف قطر الفقاعة كبيراً جداً ، ثم تناقص إلى أن وصلت قيمته إلى نصف الدائرة نصف قطرها r (نصف قطر الأنبوبة نفسها) عند هذه المرحلة يكون الضغط فى أقصى قيمة له P_{max} .

$$P_{max} = xgd + \frac{2\gamma}{b} \qquad .... (11)$$

وبقياس الضغط باستخدام مانومتر مناسب يمكن حساب التوتر السطحى للسائل.

(3) قياس الشد البين سطحي :

تستخدم طريقة الارتفاع فى الأنابيب الشعرية لهذا الغرض . وفى هذه التجربة ، يوضع السائل الأقل كثافة فى الوعاء الأعلى A ، الذى يتصل بأنبوبة شعرية نصف قطرها r سم ، تنغمر رأسياً فى السائل الأكثر كثافة B . ويمكن للسائل A أن يضبط بحيث إن السطح الفاصل بين A , B يكون عند مستوى B نفسه خارج الأنبوبة الشعرية ، وعندها يساوى γ_{AB} :

$$\gamma_{AB} = \frac{1}{2} h g d r \qquad .... (12)$$

حيث d هى كثافة السائل الثقيل .

التوتر السطحى ودرجة الحرارة (طاقة السطح الجزيئية)

يقل التوتر السطحى للسوائل بزيادة درجة الحرارة ؛ لزيادة الحركة الحرارية التى تساعد الجزيئات على الصعود إلى السطح ؛ ولذلك تحتاج إلى قدر قليل من الشغل لتكوين السطح الجديد .

ويصل الشد السطحى للصفر عند درجة الحرارة الحرجة ؛ حيث يختفى السطح المنظور بين السائل وبخاره .

فإذا كان حجم 1 جم من كرة من السائل نصف قطرها r هو v ، ومساحة السطح هى s ، فإن :

$$\therefore v \propto r^3 \quad or \quad r \propto v^{\frac{1}{3}}$$

$$s \propto r^2 \propto \left(v^{\frac{1}{3}}\right)^2 \propto v^{2/3} \qquad ......(13)$$

فإذا كان M هو الوزن الجزيئى السائل ، و d كثافته ؛ فتكون النسبة $\frac{M}{d}$ أو MV هى الحجم الجزيئى للسائل .

نفرض أن لدينا سائلاً على شكل كرة ، تحتوى الوزن الجزيئى للسائل ويكون مساحة السطح لهذا الحجم الجزيئى متناسباً مع $(MV)^{2/3}$ تبعاً للمعادلة السابقة (13) ، وتكون $\gamma\,(MV)^{2/3}$ هى طاقة السطح الجزيئية .

وقد وجد أن الكمية $\gamma\,(MV)^{2/3}$ تقل خطياً مع درجة الحرارة ، تبعاً للعلاقة التالية:

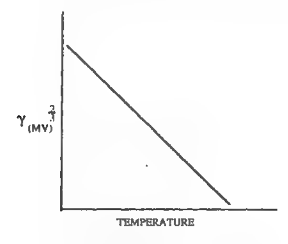
$$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = \gamma\,(MV)^{2/3} = K\,(t_c - t) \qquad .....(14)$$

حيث t_c هى درجة الحرارة الحرجة ، k ثابت . والمعادلة السابقة تسمى معادلة أوتفوس ، ومنها تصل قيمة γ إلى الصفر عند درجة الحرارة الحرجة . ونتيجة للعمل المتواصل فى هذا المجال ، وجد رمزى وشيلدن أن العلاقة السابقة يمكن أن تأخذ الصورة التالية :

$$\gamma\,(MV)^{2/3} = K\,(t_c - 6 - t) \qquad .....(15)$$

والذى بيّن أن التوتر السطحى تصل قيمته إلى الصفر عند درجة حرارة أقل من الدرجة الحرجة بست درجات حرارة شكل (9-8) .

ويكون الثابت k فى المعادلتين (14) ، (15) هو ميل الخط المستقيم للعلاقة بين $\gamma\,(MV)^{2/3}$ ، ودرجة الحرارة t ؛ وتعتبر معامل درجة الحرارة لطاقة السطح الجزيئية.



شكل (9-8) : أثر الحرارة على الشد السطحى .

وقد وجد رمزى وشيلدز أن قيمة k تصل إلى 2.1 لعدد كبير من السوائل غير القطبية ، مثل : C_6H_6 ، CCL_4 ، CS_2 ولسوائل أخرى لديها القدرة على التجمع ، مثل : الماء والكحول ، وفى الأحماض الكربوكسيلية والسوائل القطبية تكون قيمة k أقل من 2.1 ، أما للسوائل التى تتفكك فإن قيمة k تزيد عن 2.1 .

وهناك علاقات أخرى توضح تغير الشد السطحى مع درجة الحرارة ؛ فتبعًا لفان درفال نحصل على العلاقة :

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1.2} \qquad \text{.... (16)}$$

حيث γ_0 هى ثابت ، وT هى درجة حرارة التجربة ، و T_c هى درجة الحرارة الحرجة وكلاهما بالتدريج المطلق .

وتوجد علاقة مطورة من معادلة أوتفوس ، وهى علاقة «كاتا ياما» ، وتكتب بالصورة التالية :

$$\gamma \left(\frac{M}{d - d^{\backprime}}\right)^{2/3} = K\left(T_c - T\right) \qquad \text{.... (17)}$$

حيث : d ، $d^{\backprime}$ هى كثافة السائل وبخاره ، على الترتيب .

وبجمع (16) ، (17) ، نحصل على العلاقة التالية

$$\frac{\gamma^{\frac{1}{4}}}{d - d^{\backprime}} = C \qquad \text{.... (18)}$$

حيث C ثابت مميز لكل سائل

البـاراكـــور Parachor :

يمكن الحصول على القيم العددية لبعض الخواص الفيزيائية للمواد النقية بجمع التساهمات من كل ذرة فى الجزئ ، وكذا التساهمات من الروابط بين الذرات . وبمقارنة القيم المحسوبة للخاصية الفيزيائية بتلك التى قيست عمليا ، يمكن حسم نقاط الشك فى تركيب الجزئ ، ومن الصفات المستخدمة فى هذا المجال الحجم الجزيئى . فعند مقارنة الحجوم الجزيئية للسوائل عند نقاط غليانها ، وجد «كوب» أن الحجم الجزيئى هو خاصية تجمعية ، ويمكن أن يساوى مجموع الحجوم الذرية للذرات المكونة للجزئ . وأظهرت دراسة الحجوم الجزيئية لمختلف السوائل أن الحجـوم الذرية هى خاصية تركيبية . واتضحت هذه الحقيقة من أن المساهمة للحجم الكلى بواسطة ذرة الأكسوجين يكون إما 7.8 أو 12.2 سم^3 ، اعتماداً على كون ذرة الأكسوجين مرتبطة برابطة أحادية أو ثنائية .

ويمكن الحصول على نتائج أكثر دقة ، إذا قارنّا الحجوم الجزيئية ، ليس عند درجات غليان السوائل ، ولكن عند درجات حرارة ، يكون الشد السطحى للسوائل متساوياً عندها .

ولنأخذ في الاعتبار العلاقة التالية :

$$\frac{\gamma^{\frac{1}{4}}}{d - d^{\backprime}} = C \qquad .... (19)$$

والتي وجد أنها يمكن أن تنطبق على السوائل غير المتجمعة ، وذلك في مدى كبير من درجات الحرارة ، وتكون γ هي الشد السطحي ، وd ، $d^{\backprime}$ هي كثافة السائل وبخاره، وC ثابت . وإذا ضرب طرفي المعادلة (19) في M نحصل على :

$$\therefore \frac{M\gamma^{\frac{1}{4}}}{d - d^{\backprime}} = M\,C = P \qquad .... (20)$$

والثابت P يطلق عليه الباراكور

$$\therefore \frac{M}{d}\gamma^{\frac{1}{4}} = P \qquad .... (21)$$

ويمكن تعريف الباراكور بأنه الحجم الجزيئي للمادة ، عندما تصل قيمة الشد السطحي إلى الوحدة . وعليه .. فإن مقارنة الباراكور للمواد المختلفة يساوي مقارنة الحجوم المولارية لها عند تساوي التوتر السطحي لها ، وبالتالي تساوي الجذب الجزيئي لهذه المواد ، وهذا هو السبب في تسمية هذا المعامل بالباراكور أي الحجوم المقارنة . وبمقارنة الباراكورات المقاسة لمجموعة من المواد التي تربط بينها علاقة معينة ، فإن الباراكورات المكافئة للذرات والروابط والتركيب الجزيئي يمكن معرفتها من النتائج المدونة في الجدول التالي (9 - 1) .

جدول (9 - 1) : قيم الباراكور لبعض العناصر والمركبات والروابط .

العنصر	القيمة	الرابطة	القيمة
C	4.8	═══ (مزدوجة)	23.2
H	17.1	≡≡≡ ثلاثية	46.6
N	12.5		
O	20	⬡ (حلقة سداسية)	6.1
Cl	53.8	رابطة نصف قطبية	-1.6
P	39.2		
Br	68		
I	90		
S	48.5		

والباراكور للعنصر الواحد يشتمل على قيمته لذلك العنصر ، عندما يكون مرتبطاً بالعناصر الأخرى بروابط تساهمية أحادية ، وتشتمل القيمة على هذه الروابط الأحادية. ويمكن تطبيق الباراكور على بعض المركبات التالية :

(1) فعند دراسة تركيب النيتروبنزين $C_6H_5NO_2$.

(a)　　　　　　　　　　(b)

P = 288.9 المحسوبة　　　　　　　P = 264.1 المحسوبة

وقد وجد أن قيمة P عملياً هى 264.5 وهو ما يتفق مع المركب (b) .

(2) التركيب الكيميائى لأوكسى كلوريد الفورسفور $PO\,Cl_3$:

$O{=}P(Cl)_3$　　　　　　$O \leftarrow P(Cl)_3$

(a)　　　　　　　　　　(b)

P = 243.8 المحسوبة　　　　　　　P = 217.5 المحسوبة

وقد وجد عملياً أن P لهذا المركب = 217.6 ؛ وهو ما يتفق مع المركب b ، مما يؤكد التركيب الكيميائى، الذى تكون فيه الرابطة بين الفوسفور والأكسوجين هى نصف قطبية .

(3) التركيب الكيميائى للبنزين C_6H_6 .

$H_3C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH_3$

(a)　　　　　　　　　　(b)

بمقارنة القيم المحسوبة بتلك المقاسة عمليا ، أكد أن تركيب البنزين هو (a) حيث القيم العملية هى 206.3 ، وهو ما يتفق مع التركيب (a) .

الامتزاز Adsorption :

عند سطح السائل تكون القوى الجزيئية فى حالة عدم توازن أو فى حالة عدم تشبع . ويكون الشىء

نفسه بالنسبة لسطح الصلب ؛ حيث تكون قوى الجزيئات أو الذرات الموجودة على سطح الصلب غير مكتملة (تشتمل تلك القوى على التكافؤ والقوى التجاذبية الأخرى) كما هو الحال فى بطن السائل أو الصلب . ونتيجة لعدم التشبع هذا، فإن سطوح الصلب أو السائل تميل إلى استكمال هذه القوى غير الكاملة باكتساب مواد أخرى على سطحها تبقى عليها ، وتسمى عملية تركيز بعض المواد على سطوح الصلب أو السائل بالامتزاز . وتختلف هذه الظاهرة عن ظاهرة الامتصاص ؛ حيث تدخل المادة فى هذه الحالة فى داخل الصلب أو السائل .

الامتزاز على سطوح المحاليل

نتيجة لميل طاقة السطح الحرة إلى النقصان . فإن تركيز المذاب على السطح يختلف عنه فى بطن السائل . وعلى العموم ، إذا كان المذاب يقلل الشد السطحى للسائل (المذيب) ، فإنه يميل إلى التجمع فى الطبقات السطحية للمذيب ، ويطلق على المذاب فى هذه الحالة اسم عوامل منشطة للسطح ، مثل : الصابون وبعض الأحماض السلفونية . وعلى العكس ، إذا كان المذاب يزيد من الشد السطحى للمذيب، فإن المذاب يتجمع فى باطن السائل ويقال عنها أنها تمتلك خاصية السالبية فى تنشيط السطوح . وهذا الاختلاف فى التركيز يعتبر حالات خاصة فى الامتزاز ، وهى موجبة فى الحالة الأولى وسالبة فى الثانية .

فمن وجهة النظر الثرموديناميكية ، أوضح «جيبس» أنه إذا احتوت وحدة المساحات من سطح السائل على (S) مول من المذاب زيادة عما هو موجود داخل السائل فإن قيمة (S) فى حالة المحاليل المخففة ، يعبر عنها كما يلى :

$$S = -\frac{C}{RT}\cdot\frac{d\gamma}{dC} \quad \text{(Gibbs equation)} \qquad \text{..... (22)}$$

حيث C تركيز المحلول ، و $\frac{d\gamma}{dC}$ نسبة التغير فى الشد السطحى بالتغير فى تركيز المحلول .

فعندما تكون $\frac{d\gamma}{dC}$ موجبة ؛ حيث يزداد الشد السطحى بزيادة التركيز ، فإن S تكون قيمتها سالبة ، ويحتوى المحلول فى داخله على تركيز أعلى من المذاب عن السطح.

أما عند قيمة سالبة للنسبة $\frac{d\gamma}{dC}$ ، فإن (S) تكون موجبة ، ويحتوى السطح على تركيز أعلى من المذاب عن داخل المحلول .

وأوضح لانجماير أن الطبقة الممتزة من مادة عضوية على سطح المحلول المائى ، يكون سمكها فى الغالب واحد جزئ ؛ حيث تتحرك الجزيئات حركة حرة فيها . وهذه الطبقات وجد أنها تطيع معادلة الحالة فى صورتها التالية :

$$(\gamma_0 - \gamma)\, A = KT \qquad \text{.... (23)}$$

أو

$$\pi_s \,.\, A = KT \qquad \text{.... (24)}$$

حيث π_s تمثل الفرق فى التوتر السطحى للماء النقى والمحلول ، ويسمى π_s ضغط السطح. وA هى المساحة لكل جزئ وذلك بالأنجستروم المربع، و $K = \frac{R}{N}$ ، وتسمى ثابت بولتزمان ، R هو الثابت العام للغازات ، وT هى درجة الحرارة المطلقة ، و(N) هى عدد أفوجادرو .

ونظراً للتشابه بين هذه المعادلة ذات البعدين والمعادلة ثلاثية الأبعاد للحالة فى الغازات ، فإن هذه الطبقات الممتزة تسمى الطبقات الغازية .

وقد أوضح «تروب» أن النقصان فى الشد السطحى $(\gamma - \gamma_0)$ يزداد فى السلسلة الواحدة مثل (الكحولات أو الأحماض الدهنية) ، بزيادة طول السلسلة من الكربون ، والتى يتكون منه المادة العضوية الممتزة على السطح .

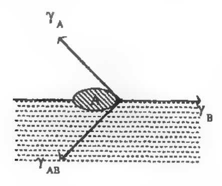
وقد أوضح لانجماير ثرموديناميكياً أن النقص فى الشد السطحى أو الطاقة الحرة للسطح لمحلول مائى يزداد بما قيمته640 سعر/مول لكل زيادة فى الجزئ قدرها مجموعة CH_2بغض النظر عن طول السلسلة. وعليه فكل مجموعة CH_2 فى الجزيئات الممتزة تكون على العلاقة نفسها بالسطح ككل CH_2 أخرى .

انتشار السوائل

عند وضع نقطة من سائل هيدروكربونى على سطح الماء ، فإنها تطفو على هيئة كرة منبسطة . فإذا كانت المادة الممتزة محتوية على مجموعة قطبية مثل حمض الأوليك، فأى نقطة يمكن أن تنتشر بسرعة على سطح كبير من الماء ، ويمكن لكمية قليلة أن تغطى السطح تغطية كاملة (شكل 9-9) .

وتسمى هذه الظاهرة الانتشار ، بالمقارنة بعدم الانتشار للهيدروكربون ، فالسائل A سينتشر على السائل B الذى لا يذوب فيه ، فعندما تكون قيمة γ_B أكثر من مجموع المركبتين المتمثلتين بالقيمة γ_A ، γ_{AB} فى الاتجاه الأفقى ، لأن ذلك يكون فى اتجاه النقص فى الطاقة الحرة للسطح ، ويكون الفرق :

$$\gamma_B - \left(\gamma_A + \gamma_{AB}\right) = \gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB} \qquad \text{.......... (25)}$$



شكل (9 - 9) : انتشار السوائل على بعضها .

ويسمى معامل الانتشار ، ويكون معامل الانتشار مساوياً الفرق بين شغل التلاصق ω_{AB} بين سائلين A , B وشغل التماسك ω_A للسائل A كما هو واضح من العلاقات التالية :

$$\omega_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad \text{...... (26)}$$

$$\omega_A = 2\,\gamma_A \quad \text{...... (27)}$$

$$\therefore \omega_{AB} - \omega_A = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} - 2\,\gamma_A$$

(معامل الانتشار) spreeding coefficient = $\gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB}$ ...... (28)

معامل الانتشار :

فالسوائل ذات معاملات الانتشار الموجبة تنتشر على سطح السوائل ، بينما تلك التى لها معامل انتشار سالب القيمة لا تنتشر على سطح السائل ، ولكن تتجمع على شكل كرات على سطح السائل الآخر ؛ فعلى سبيل المثال ينتشر البنزين على سطح الماء بدرجة محدودة ؛ لأن :

$$\gamma_{H_2O}\ (72.9\ \text{dynes / cm at } 20^\circ c) - \gamma_{C_6H_6}\ (29\ \text{dynes / cm})$$

$$- \gamma_{H_2O\,.\,C_6H_6}\ (37.7\ \text{dyne /cm}) = 72.9 - 66.7$$

$$= 6.2\ \text{dyne / cm}$$

أما حمض الأوليك الذى ينتشر بدرجة كبيرة ، يكون معامل الانتشار قيمته أكبر من حالة البنزين ، وتصل إلى 24.6 داين /سم .

أما فى حالة السوائل التى لا تنتشر مثل ثانى كبريتيد الكربون ، تكون قيمة معامل الانتشار هى (- 7.26 dyen / cm) ؛ فقد وجد هاركنز أن المواد التى لها مجموعات قطبية من النوع - , - COOH , - CN أو NH_2 - OH يمكن لها أن تنتشر على سطح الماء بينما لا تنتشر الهيدروكربونات ومشتقات الهالوجينات .

الطبقات الممتزة والمكونة من مواد غير ذائبة على سطوح السوائل

Insoluble substances on the surface of liquids :

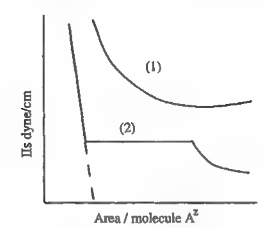
يتركز معظم الشغل المبذول على خواص الطبقات التى تتكون بانتشار المادة على سطح سائل الماء . وفى كل الدراسات ستتوقف الدراسة على نوع المواد الممتزة على سطح الماء ، والتى غالباً ما تكون مواد غير ذائبة .

وقد أوضح لانجماير أن الفرق بين الشد السطحى للماء γ_0 والشد السطحى للماء الذى يحمل طبقة من المذاب γ ، يساوى ضغط السطح π_s للغشاء . فلو اعتبرنا طبقة من المذاب A تطفو ، وهى تنسحب إلى اليمين على أساس الشد السطحى للماء النقى γ_0 ، ثم إلى اليسار حيث الشد السطحى γ ، وذلك للمساحة المغطاة بالمذاب؛ وحيث إن γ_0 أكبر من γ وبذلك يحدث الغشاء من المذاب ضغطا π_s ، وهو الفرق

بين $\pi_s = \gamma_0 - \gamma$. ولكثير من المواد ، كلما زادت مساحة السطح من السائل المغطى بالمادة (المذاب) يقل ضغط السطح بطريقة تشبه النقص فى الضغط عندما يتمدد الغاز (شكل 9 - 10) .

وفى الحقيقة اتضح أنه بزيادة المساحة وعند ضغط منخفض ، يمكن تمثيل هذه العلاقة كما يلى :

$$\pi_s A = KT \qquad \text{......... (29)}$$



شكل (9 - 10) : العلاقة بين π_s ، A عند درجات حرارة مختلفة .

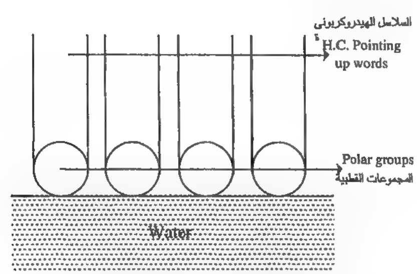
فالجزيئات المتواجدة تكون منبسطة على سطح السائل فى الغشاء الغازى غير الذائب ، كما يحدث فى طبقات المواد الذائبة الممتزة على سطح السائل . فبرسم العلاقة بين π_s، A (المساحة لكل جزئ) . نحصل على المنحنى رقم (1) الذى يشبه العلاقة بين الضغط والحجم للغاز المثالى .

وفى حالات أخرى ، تكون المنحنيات التى نحصل عليها عند درجات حرارة أقل من الدرجة الحرجة متشابهة فى شكلها ، فعند مساحات كبيرة يقترب المنحنى من ذلك المنحنى المثالى ، ولكن عندما تقل المساحة نصل إلى منطقة متوسطة يحدث عندها نقص كبير فى المساحة لكل جزئ ، دون أى زيادة فى الضغط .

وعند مساحات صغيرة ، نجد زيادة سريعة فى منحنى π_s - A يشبه انضغاط الصنف المتكثف ؛ وحيث إن هذا الجزء من المنحنى يشبه انضغاط السوائل .. فإن الغشاء المتكون فى هذه المنطقة يسمى الغشاء المتكثف ، وفى هذه الظروف تكون الجزيئات متراكمة على بعضها وبقوة (مترابطة مع بعضها بقوة) فى طبقة أحادية الجزئ . وعند مد الخط على استقامته إلى ضغط يساوى صفراً (الجزء المائل من الخط) ، يعطى مساحة قدرها 20.5 أنجستروم[٢] لكل جزئ ، والمساحة نفسها وجدت لعديد من الهيدروكربونات ذات السلسلة المتصلة ، والمحتوية على عدد من ذرات الكربون تتراوح بين 12 إلى 34 ذرة كربون ، مثل : الكحولات والأميدات والأحماض الدهنية .

ومن قياسات الأشعة السينية تكون المساحة 20.5 أنجستروم[٢] مساوية أو مكافئة للقطاع العرضى لسلسلة الهيدروكربون . وعليه فإن الجزيئات فى الأغشية المتكثفة تكون مرتبة عمودياً بحيث أن المجموعات

القطبية تتصل بـ أو تذوب فى السطح، بينما تكون السلسلة الهيدروكربونية متجهة إلى أعلى ، كما هو موضح فى الشكل (9 - 11)



شكل (9 - 11) : جزيئات مركب هيدروكربونى على سطح الماء .

ولاستكمال الصورة ، يمكن حساب المسافة بين ذرتى كربون c — c فى سلسلة متصلة من الهيدروكربون . فعلى سبيل المثال يكون حجم الجزئ الواحد لحمض الستياريك الصلب والذى رمزه $C_{17}H_{35}COOH$ يكون الحجم هو $\frac{M}{dN}$ (حيث M الوزن الجزيئى ، d الكثافة ، N = عدد أفوجادرو) ، ويصل الحجم إلى 556 أنجستروم[٢] وحيث إن المساحة لكل جزئ 20.5 أنجستروم[٢] ، يكون طول الجزئ هو= $\frac{\text{الحجم}}{\text{المساحة}} = \frac{556}{20.5} = 27.1$ أنجستروم أو ما يساوى (1.5) أنجستروم للمسافة c — c . وهذه النتيجة أمكن الحصول عليها من قياسات الأشعة السينية .

امتزاز الغازات أو الأبخرة على سطح الصلب .

من الخصائص المميزة لأسطح المواد الصلبة هى قدرتها على امتزاز الغازات أو الأبخرة على سطحها . ويسمى الصلب فى هذه الحالة السطح الماز ، ويسمى الغاز أو البخار بالصنف الممتز . وتعتمد عملية الامتزاز على طبيعة السطح الماز ، وعلى طبيعة الغاز الممتز ، وعلى التركيز أو ضغط الغاز الممتز ، وأيضاً على درجة الحرارة التى تحدث عندها عملية الامتزاز ، والعلاقة بين الكمية الممتزة ، وضغط الاتزان للغاز الممتز تسمى إيزوثيرم الامتزاز .

العوامل المؤثرة علي الامتزاز

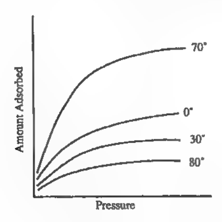
حيث إن عملية الامتزاز هي ظاهرة من الظواهر السطحية ، فإنها تعتمد أساساً على مساحة السطح المعرض للامتزاز ، وتكون ذات فعالية كبيرة إذا كانت مساحة السطح الماز كبيرة . ولهذا السبب فإن الفحم النباتي والسيليكا جل تعتبر سطوحاً مازة جيدة لأنها ذات تركيب مسامي ، ويمكن أن تأخذ على سطوحها حجوماً كبيرة من الغازات المختلفة . ومن الجدير بالذكر أن مساحة سطح الجسم الماز يصعب تعيينها ، وقد اصطلح على اعتبار أن كتلة الماز هي مقياس للمساحة المتاحة .

وتعتبر طبيعة الغاز الممتز من العوامل المهمة في عملية الامتزاز . وبمقارنة الحجوم النسبية لمختلف الغازات وذلك بالنسبة لسطح صلب معين ، ثبت أن هذه الحجوم تزداد بزيادة قابلية تلك الغازات للإسالة . فالبنسبة لجرام واحد من الفحم النباتي ، عند ضغط 1 جو ودرجة حرارة 25 درجة مئوية ، فإن الكمية الممتزة لمختلف الغازات تكون موضحة في الجدول التالي (9-2) :

جدول 9 - 2 : الكميات الممتزة لبعض الغازات

Gas	Liqui Faction	Critical temp°C	C.C. odsorbed/gm
NH_3	easily liquefied	130	136
Co_2	moderatlye liquified	31	60
N_2	moderatlye liquified	-146	11
H_2	difficulty liquified	-239	1.8

من الجدول السابق، يتضح مدى التوازي بين كمية الغاز الممتز ودرجة الحرارة الحرجة للغاز ، ويدل على أن الغازات سهلة الإسالة تكون أكثر قابلية للامتزاز .



شكل (9 - 12) : أيزوثيرم الامتزاز .

وتزداد عملية الامتزاز بزيادة ضغط (أو تركيز الغاز الممتز) . ويكون معدل الزيادة سريعا في بداية الأمر ، ثم يبطؤ تدريجيا كلما تغطى السطح بجزيئات الغاز (شكل 9-12) .

ومثل أي اتزان ، فإن عملية الامتزاز تتأثر كثيراً بدرجة الحرارة . وقد وجد أن كمية الغاز الممتز تقل برفع درجة الحرارة ، وهذا يتماشى مع قاعدة لوتشاتيليه ؛ حيث إن عملية امتزاز الغاز هي عملية طاردة الحرارة تكون مصحوبة بانطلاق طاقة حرارية، تسمى حرارة الامتزاز . ويتضح تأثير الحرارة والضغط على عملية الامتزاز ، وذلك من أيزوثيرمات الامتزاز عند مختلف درجات الحرارة ، وذلك في دراسة لامتزاز غاز النيتروجين على سطح الفحم النباتي .

أنواع الامتزازات :

يمكن تقسيم عملية الامتزاز تبعاً لطبيعة قوى التجاذب بين جزيئات الغاز الممتزة وسطح الماز إلى نوعين:

(1) الامتزاز الفيزيائي :

عندما تكون الطبقة الممتزة مرتبطة بسطح الماز بقوى معينة تشبه تلك المسؤلة عن إسالة الغازات أو قوى التماسك في السائل (بين جزيئات السائل الواحد) تسمى هذه القوى بالقوى الفيزيائية أو قوى فان درفال ، ويقال عنه إنه امتزاز فيزيائي .

خصائص الامتزاز الفيزيائي :

1 – صغر حرارة الامتزاز تصل إلى حوالي 5000 سعر / مول .

2 – انعكاسي ويصل إلى الاتزان بسرعة عندما تتغير الحرارة أو الضغط ؛ فالغاز الممتز يمكن أن يترك سطح الماز وذلك بالتفريغ أو التسخين ، ولا تتغير جزيئات الغاز التي تركت سطح الماز (كيميائياً أو فيزيائياً) .

3 – تزداد كمية الغاز الممتزة على السطح الماز ، كلما كان الغاز سهل الإسالة ؛ أي تسير في محاذاة درجة الحرارة الحرجة للغاز .

4 – الطبقات الممتزة فيزيائيا يمكن أن يكون سمكها أكثر من جزئ واحد . وتكون الطبقة الأولى مثبتة بقوة أكثر من الطبقات التي تليها ، ولكن قوى فان درفال تكون متواجدة خارج كل طبقة ممتزة ، كما هو الحال عند سطح السوائل .

والأمثلة على الامتزاز الفيزيائي كثيرة ، منها :

امتزاز غاز النيتروجين ، وغاز النوشادر ، وغاز ثاني أكسيد الكربون على سطح الفحم النباتي .

(2) الامتزاز الكيميائي :

يشتمل الامتزاز الكيميائي على تكوين مركب كيميائي على سطح الصلب ، يسمى مركب السطح ، ويشتمل على تبادل أو مشاركة إلكترونية بين السطح الماز والجزئ أو الذرة الممتزة ؛ ففي بعض الأحيان يحدث انتقال كامل (تفقد الذرة إلكتروناتها إلى السطح الماز، وتتحول إلى أيون موجب ممتز على سطح

الصلب) . وفى طريقة أخرى ، يمكن للسطح الماز أن يفقد إلكتروناً إلى الذرة الممتزة ، وبالتالى تتحول إلى أيون سالب. فالصوديوم الممتز على سطح التينجستين مثال للنوع الأول ، وغاز الأكسوجين الممتز على سطح معظم المعادن يكون النوع الثانى . وهذا النوع من الامتزاز يسمى امتزازاً كيميائيًا . وبين هذين الصنفين توجد أنظمة تحدث فيها مشاركة للإلكترونات بين السطح الماز والغاز الممتز ، مثال على ذلك هو امتزاز الأكسوجين على سطح الكربون .

خصائص الامتزاز الكيميائى :

1 – حرارة الامتزاز تصل إلى ما بين 10.000 – 100.000 سعر / مول .

2 – غير انعكاس بمعنى أن الطبقة الممتزة كيميائيا من الصعب إزالتها ، وغالباً ما يكون الغاز الذى يترك سطح الصلب مختلفاً فى تركيبة الكيميائى عن الغاز الممتز . فعلى سبيل المثال : الأكسوجين الممتز على سطح الفحم عند 100°c؛ فعملية التسخين تجعل عملية ترك الغاز ، يتم على هيئة CO أول أكسيد الكربون ، كما أن الهيدروجين الممتز على سطح التنجستين يمكن إزالته على هيئة هيدروجين ذرى .

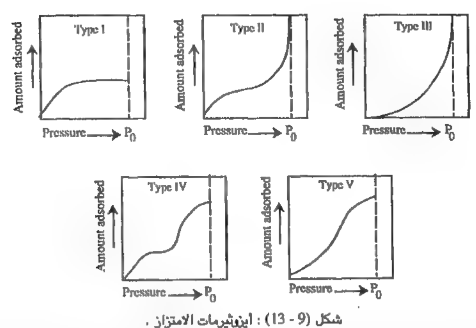
3 – لا توجد علاقة بين عملية الامتزاز وسهولة إسالة الغاز الممتز ، ولكن لها علاقة بقابلية الغاز للاتحاد مع الصلب .

4 – يتم الامتزاز الكيميائى عندما يتغطى سطح الصلب بطبقة واحدة من الغاز الممتز ، ولكن وجد أنه يتم امتزاز فيزيائى فوق هذه الطبقة .

5 – الغاز الممتز فى الغالب يكون أكثر نشاطاً من الغاز الحر ، ويكون هذا الغاز الممتز مسئولاً عن عمليات حفز مختلفة .

أيزوثيرمات الامتزاز :

توجد أنواع عديدة من أيزوثيرمات الامتزاز ، والتى حصلنا عليها بالتجربة . ومعظم هذه الأيزوثيرمات ينتمى إلى أحد الأيزوثيرمات التالية والموضحة فى الشكل (9-13) .



شكل (9 - 13) : أيزوثيرمات الامتزاز .

فى حالة الامتزاز الكيميائى ، يمكن التعبير عن الامتزاز الحادث بالأيزوثيرم رقم ١ ، بينما فى الامتزاز الفيزيائى يمكن أن تحدث الخمسة أنواع الموضحة فى الرسم . وتبعاً للأيزوثيرم الأول ، يكون التغير فى كمية الغاز الممتز x لكل m جرام من السطح الماز، بتغير الضغط يعطى بالعلاقة المسماة أيزوثيرم فرندليخ .

...... (30)

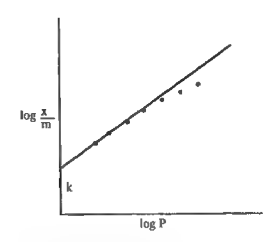
$$\frac{x}{m} = K\, P^{\frac{1}{n}}$$

حيث P يمثل ضغط الاتزان ، n , K ثوابت تعتمد على طبيعة الصلب والغاز وعلى درجة الحرارة .

وباستخدام لوغاريتم العلاقة السابقة نحصل على :

$$\log \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \log P + \log K \qquad ...... (31)$$

فإذا رسمنا العلاقة بين $\log \frac{x}{m}$ ، و $\log P$ ، نحصل على خط مستقيم ميله يكون $1/n$ والجزء المقطوع من المحور الراسى هو $\log K$.



شكل (9 - 14) : العلاقة بين $\log \frac{x}{m}$ ، و$\log P$.

وكما هو واضح من الشكل السابق (9 - 14) تنطبق معادلة فرندليخ عند الضغوط المنخفضة ، ولكن عند الضغوط المرتفعة يحدث حيود ، وتكون معادلة لانجماير أكثر ملاءمة فى هذه الحالة .

أيزوثيرم لانجماير للامتزاز

أوضح لانجماير أن الغازات الممتزة على سطح الصلب عند ضغوط منخفضة لاتكون أكثر من طبقة واحدة ، واعتبر أن الطبقة الممتزة تعمل كأنها امتداد للشبكة البللورية للصلب ، والتى فيها تحل جزيئات الغاز الممتز محل ذرات البللورة ، وإذا قدر لهذه البللورة أن تستمر فى نموها ؛ فالجزيئات الممتزة تتجه إلى فراغات امتزازية ثابتة. وترجع نظرية لانجماير إلى ما يسمى نظرية الفراغات الموضعية ، وقد اعتبرت عملية الامتزاز كأنها حالة اتزان ديناميكى ، تحتوى على عمليتين متعاكستين ، وهما :

(1) التكثيف أو الالتصاق :

ويتم ذلك بنزول جزيئات الغاز من الوسط الغازى على سطح الصلب باصطدامها بالأماكن الفارغة من السطح . وعند بداية عملية الامتزاز ، فكل جزئ من جزيئات الغاز يصطدم بالسطح ، يمكن له أن يلتصق أو يمتز على سطح الصلب . وأثناء عملية الامتزاز تكون جزيئات الغاز التى من المتوقع لها أن تمتز على السطح ، هى التى تصطدم مع جزء من السطح غير المغطى بالغاز (العارى من الغاز) . وبناءً عليه تبدأ عملية الامتزاز سريعة ، وتبدأ فى (البطء) كلما قلت المساحات المتاحة من السطح .

إذا كانت θ تمثل الكسر من السطح الكلى المغطى بالجزيئات الممتزة عند زمن معين ، فيكون الكسر من السطح الذى مازال عاريًا من الغاز والمتاح للمزيد من عملية الامتزاز هو $(1 - \theta)$ ؛ فتبعاً لنظرية الحركة للغازات ، تتناسب السرعة التى تصطدم بها الجزيئات على وحدة المساحات من السطح مع ضغط الغاز . وعليه .. فإن معدل التكاثف يتناسب مع ضغط الغاز ومساحة السطح الحر المتاح .

$$\therefore \text{rate of adsorption} = K_1 \left(1 - \theta\right) P \qquad \text{....... (32)}$$

حيث P هو ضغط الغاز ، K_1 ثابت .

(2) عملية التبخير للجزيئات من السطح إلى الفراغ فوق السطح :

يكون معدل التبخير أو معدل نزع الغاز صغيراً فى أول الأمر ثم ما يلبث أن يزداد كلما أصبح السطح مشبعاً ، ويكون متناسباً مع الكسر المغطى من السطح .

$$\therefore \text{rate of desorption} = K_2\, \theta \qquad \text{....... (33)}$$

وتكون K_2 هى قيمة ثابتة أخرى .

وعند الاتزان تتساوى (السرعتان) : سرعة الامتزاز وسرعة النزع .

$$\therefore K_1 \left(1 - \theta\right) P = K_2\, \theta \qquad \text{....... (34)}$$

وبإجراء إعادة ترتيب لهذه المعادلة ، نحصل على :

$$\therefore \theta = \frac{K_1 P}{K_2 + K_1 p} \qquad \text{....... (35)}$$

وبالقسمة على K_2 بسطاً ومقاماً

$$\therefore \theta = \frac{K_1 P / K_2}{K_2 / K_2 + K_1 P / K_2} = \frac{b P}{1 + bp} \qquad \text{....... (36)}$$

حيث b هى K_1 / K_2 .

وتكون كمية الغاز x الممتزة على كتلة m من السطح الماز متناسبة مع الكسر المغطى من السطح θ.

$$\therefore \frac{x}{m} = K\, \theta \qquad \text{....... (37)}$$

حيث K ثابت .

$$\therefore \frac{x}{m} = \frac{Kb P}{1 + b P} = \frac{a P}{1 + b P} \qquad \text{..... (38)}$$

حيث : $a = KP$.

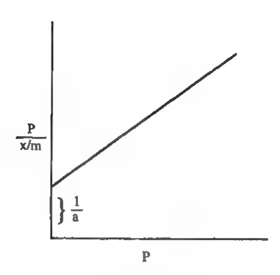
والمعادلة (38) هى أيزوثيرم لانجماير للامتزاز ، a ، b ثوابت تعتمد على صفات النظام المدروس ، وتعتمد قيمتها على درجة الحرارة .

فعند رسم العلاقة x / m ضد P تعطى منحنياً من النوع الأيزوثيرم رقم I (مثال : O_2 على سطح التجستين أو N_2 على سطح الميكا) .

ويمكن أن تكتب المعادلة (38) فى الصورة التالية :

$$\frac{P}{x / m} = \frac{1}{a} + \left(\frac{b}{a}\right) P \qquad \text{..... (39)}$$

وبرسم العلاقة بين $\frac{P}{x / m}$ ضد الضغط P ، نحصل على خط مستقيم ميله هو b / a ، والجزء المقطوع هو $1 / a$ ، كما هو موضح فى الشكل (9 - 15) .



شكل (9 - 15) : العلاقة بين $\frac{P}{x/m}$ ، الضغط P .

بتطبيق هذه المعادلة على النتائج العملية ، تتأكد ميكانيكية الامتزاز والتى اقترحها لانجماير .

وتوجد حالتان خاصتان ذات أهمية بالغة ، وهما :

(أ) عند ضغوط منخفضة جداً :

المعادلة (38) تختصر إلى

$$\frac{x}{m} = ap \qquad .... (40)$$

والتى توضح أن كمية الغاز الممتزة تتغير خطياً مع الضغط .

(ب) عند الضغوط العالية جداً :

تختصر المعادلة (38) إلى :

$$\frac{x}{m} = \frac{ap}{bP} = \frac{a}{b} = K' = \text{constant} \qquad .... (41)$$

والذى يعنى أنه بزيادة الضغط ، فإن كمية الغاز الممتز تصل إلى قيمة ثابتة ، والتى تمثل طبقة واحدة كاملة للغاز .

حيث إن أيزوثيرم لانجماير تمثله المعادلة (40) عند ضغوط منخفضة ، المعادلة (41) عند ضغوط عالية. وعليه فعند قيم متوسطة الضغط ، يمكن استخدام تعبير من النوع $\frac{x}{m} = Kp^n$ ؛ حيث n تقع بين الصفر والواحد ، وهذه تشبه علاقة فرندليخ ، ويمكن اعتبارها حالة خاصة من أيزوثيرم لانجماير .

نظرية برونر – إميت – تيللر : Brunauer - Emmett - Teller Theoary

عند ضغوط منخفضة نسبيا ، وعلى وجه الخصوص عند درجات حرارة عالية ، من المحتمل أن لا تتعدى الطبقات الممتزة من الغازات أو الأبخرة سمك طبقة واحدة . وعند درجات حرارة منخفضة ؛ وخصوصاً عند ضغوط تصل إلى قيم التشبع.. فإن جزيئات الغاز الممتزة ، يمكن لها أن تجذب جزيئات غاز أخرى بقوى تعادل قوى فان دارفال ؛ بحيث إنه يمكن تكوين عديد من الطبقات .

والتفسير المقترح بواسطة برونر – إميت وتيللر ، وذلك لأنواع الأيزوثيرم II ، III ، IV ، V تؤكد أنه في هذه الأيزوثيرمات يحدث امتزاز لعديد من الطبقات .

وأكدت نظرية (B. E . T) وجود فراغات امتزازية ثابتة ومتماشية مع حالة الاتزان الديناميكي ، التي اقترحها لانجماير لطبقته الأحادية ، والتي يمكن لها أن تنطبق لكل طبقة متتالية . وتكون حرارة الامتزاز للغاز في الطبقة الأولى هي E_1 ، وفي الطبقات المتتالية تكون E_L ؛ حيث E_L هي الحرارة الكامنة للإسالة للغاز الممتز .

(1) إذا كانت $E_L = 0$ فإن الأيزوثيرم يكون من النوع I ، وهو ما يسمى أيزوثيرم لانجماير ، وفيه يبدأ الامتزاز في الزيادة مع زيادة الضغط ثم يصل إلى نهاية عظمى حيث تكتمل سعة الطبقة الأولى .

(2) إذا كانت $E_L < E_1$ نحصل على منحنيات من النوع II ، وهنا يبدأ تكوين الطبقة الثانية ، قبل أن يكتمل تكوين الطبقة الأولى . ولكن سعة الطبقة الأولى يمكن معرفتها من هذا المنحنى .

(3) إذا كانت $E_L > E_1$ ، وإذا كانت الطبقات المتتالية تلتصق بالطبقة الأولى أكثر من التصاق الطبقة الأولى بسطح الصلب ، نحصل على منحنيات من النوع III . فالمنحنيات II , III للسطوح المستوية ، والتي ليس هناك عدد محدد للطبقات من الغاز التي تمتز عليها ، وذلك عندما يزيد ضغط الغاز على ضغط بخار السائل.نجد أنها تزيد بانحدار عند الضغوط العالية . وعندما يحدث امتزاز في مكان محدد مثل الأنابيب الشعرية ، والتي ليس فيها أماكن لعديد من الطبقات ، يمكن الحصول على المنحنيات IV ، V ، والتي يبدو فيها هناك حد أقصى للامتزاز التام .

الامتزاز من المحاليل Adsorption from solutions :

السطوح الصلبة لا تمتز الغازات فقط ، ولكن تمتز أيضاً المواد المذابة في المحاليل .. فعندما يرج محلول حمض الخليك مع الكربون المنشط ، فقد وجد أن هناك جزءًا من الحمض يمكن أن يزال ؛ إذ يؤخذ على سطح الكربون وينقص بالتالي تركيز المحلول . وبالمثل يمكن للكربون المنشط أن يأخذ النوشادر من محلول هيدروكسيد الأمونيوم ، وكذا الفينول فيثالين من محاليل الأحماض والقواعد . وظاهرة الامتزاز هذه يمكن أن ترى في التحليل الكمي ، فمثلاً تميل رواسب كلوريد الفضة المحضرة حديثاً إلى أن تمتز على سطحها إما أيونات الفضة أو أيونات الكلوريد ؛ اعتمادا على أيهما يكون موجوداً بكثرة في المحلول ، بينما تميل رواسب كبريتيد الزرنيخ إلى امتزاز أيونات الكبريتيد .

فالامتزاز من المحاليل مثل تلك التي تحدث في الغازات تتضمن اتزاناً بين الكمية الممتزة على السطح ، وتركيز المادة في المحلول . فزيادة مساحة السطح المتاحة للامتزاز وخفض درجة الحرارة تزيد من الميل للامتزاز . والحقيقة القائلة بأن مدى عملية الامتزاز يزداد بزيادة التركيز إلى حد أقصى ، تشجع تكوين طبقة واحدة من جزيئات المذاب على سطح الصلب ، مثل ما يحدث في عملية الامتزاز الكيميائي للغازات؛ فالكمية الممتزة x لكل وحدة كتل من السطح الماز m ترتبط بتركيز المذاب C بمعادلة لانجماير ، والتي تحل فيها C محل P :

$$\frac{x}{m} = \frac{ac}{1 + bc} \qquad \text{........ (42)}$$

ولمعظم الأغراض تكون معادلة فرندليخ الأولية :

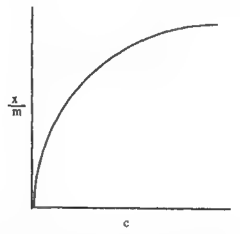
$$\frac{x}{m} = K\,C^{\frac{1}{n}} \qquad \text{........ (43)}$$

وبأخذ اللوغاريتم نحصل على :

$$\log\frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n}\log C \qquad \text{........ (44)}$$

وقد أثبتت التجارب أن هذه المعادلة يمكن أن تنطبق على الامتزاز من المحاليل .

ومن المنحنى الذي يربط العلاقة بين logx / m مع logC شكل (9 - 16) ، يتضح أن الكمية النسبية للامتزاز مقارنة بتركيز المحلول تكون عالية في المحاليل المخففة . وهذه الحقيقة لها أهميتها في الكيمياء التحليلية ؛ حيث إنه من الصعوبة بمكان التخلص بالغسيل من آثار المذاب الممتز على الراسب . وحتى يمكن التقليل من الخطأ الناتج من عملية الامتزاز ، فإن عملية الترسيب يستحسن أن تتم في محاليل ساخنة ؛ حيث تكون عملية الامتزاز عند حدها الأدنى ، وتهيئ الظروف بحيث يكون حجم الدقائق المترسبة كبيراً، وتكون بالتالي مساحة سطحها المعرض للامتزاز صغيرة .



شكل (9 - 16) : العلاقة بين المذاب الممتز وتركيز المحلول .

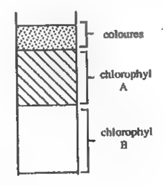
تطبيقات علي عمليات الامتزاز

لعملية الامتزاز الكثير من التطبيقات فى المجالين العملي والصناعي . يستخدم امتزاز الغازات على سطح الصلب للمحافظة على منطقة ما بين الجدران فارغة من الهواء ، وذلك فى زجاجات «ديور» . وأقنعة الغازات هى تركيبات تحتوى على مواد صلبة مازة ، تستخدم فى التخلص من الغازات السامة المنتشرة فى الهواء الجوى . ويمكن جمع الغازات الغالية الثمن بإمرارها على الفحم النباتى أو على السيليكا جل ، ويمكن استرجاعها مرة أخرى برفع درجة حرارة المادة المازة . وتستخدم كذلك خاصية الامتزاز فى الحفز ، فتوجد تفاعلات كثيرة تتم فى وجود عوامل مساعدة ، فمن الأمثلة على ذلك تخليق الأمونيا فى وجود الحديد كعامل حفاز ، وكذا أكسدة ثانى أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت فى وجود البلاتين كعامل حفاز ، وهدرجة الزيوت النباتية غير المشبعة فى وجود النيكل كعامل مساعد . وفى الامتزاز من المحاليل ، يمكن التخلص من المواد الملونة والشوائب الموجودة فى محلول السكر ، بالترشيح خلال طبقات من الفحم .

الكروماتوجرافى Chromatography :

الكروماتوجرافى هى عملية امتزاز جزئى أو اختيارى ، يعتمد على سرعة ومدى الامتزاز على سطح ماز، وتختلف باختلاف محتويات الخليط الموجود فى محلول . فإذا وضعنا هذا المحلول على عمود معبأ بمادة مازة صلبة (بودرة) يمكن فصل محتويات الخليط فى طبقات على طول العمود ؛ فالمادة التى لها قدرة كبيرة على الامتزاز تبقى فى أول العمود . بينما الطبقات المتتالية والمحتوية على مواد مذابة أخرى تكون مرتبة حسب سهولة الامتزاز ؛ فمثلا مستخلص الأوراق الخضراء ينفصل إلى طبقات ملونة ، مثلاً نجد الكاروتين ، الكلوروفيل A ، الكلوروفيل B (شكل 9 -17).

ويمكن للعمود أن يفرغ من السطح الماز بدفعه على سطح مستوى ، ويقطع إلى أجزاء ويمكن أن يعامل كل جزء بمذيب ؛ لاسترجاع المادة الممتزة ، وكذلك يمكن استرجاع المادة الممتزة على سطح العمود الكروماتوجرافى بما يسمى elution بإضافة مذيب نقى على أول العمود،إلى أن يتم سحب كل حزمة بالتتابع إلى قاع العمود. وهذه طريقة بسيطة لفصل المركبات عن بعضها،والتى لا يمكن فصلها بالتقطير التجزيئى.



شكل (9 - 17) : عمود كروماتوجرافى

ويمكن الاستفادة من هذه التقنية فى العمليات البيوكيميائية ، حيث يمكن فصل فيتامين A , D_3 . ويمكن استخدام هذه العملية فى فصل المواد غير الملونة ، ويمكن استخدام الأشعة فوق البنفسجية ؛ لتعرُّف بعض المركبات بإحداث إضاءة فلوريسنية ، أو برش بعض المركبات ، التى تتفاعل مع المذاب معطية لونًا له .

ويمكن فصل العناصر الأرضية النادرة بالتقنية نفسها . وفى هذه التجربة يستخدم محلول من خلات الأمونيوم عند pH معينة ، ومحتوية على العناصر الأرضية النادرة ، ويصب على العمود الكروماتوجرافى المملوء براتنج التبادل الأيونى . وتمتز هذه العناصر بدرجات مختلفة على سطح المبادل الأيونى .

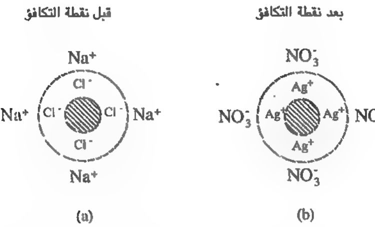
ويمكن استخدام الكروماتوجرافيا فى التحليل الكيفى الدقيق ؛ بوضع نقطة من محلول نترات الرصاص والفضة ، والخارصين والكادميوم والمنجنيز ، على ورقة ترشيح كبيرة ، ثم توضع ورقة الترشيح بعد ذلك فى الماء . ترفع ورقة الترشيح من الماء وتجفف ثم ترش بمحلول كبرتيد الأمونيوم ، وينتج بذلك الكروماتوجرام الموضح فى الجدول (9 - 3) :

جدول (9 - 3) : مناطق الكروماتوجرام .

Position	coloum	element
Top	Black	pb
	Grey	Ag
	White	Zn
	Yellow	Cd
Bottom	Flesh coloured	Mn

الأدلة الممتزة :

عندما يضاف محلول نترات الفضة إلى محلول هاليد ، مثل : كلوريد الصوديوم ، فإن الراسب المتكون من كلوريد الفضة يمتز أيونات الكلوريد على سطحه قبل الوصول إلى نقطة التكافؤ ، وبذلك تكون سالبة الشحنة . ويحدث امتزاز للشحنة الموجبة ، كما الحال فى (الشكل 9 - 18) ، وعند نقطة التكافؤ يكون راسب كلوريد الفضة محاطاً بأيونات الفضة الموجبة ، وتشحن الدقائق بالشحنة الموجبة . فإذا كان دليل الفلوريسين متواجداً فى الوسط ، فإن أنيون الدليل السالب الشحنة يكون أكثر قابلية للامتزاز على سطح تلك الدقائق ، وتعطى لونها لتلك الدقائق بتكوين فلوريسنيات الفضة ذات اللون الأحمر ، على سطح الدقائق .



شكل (9 - 18) : امتزاز راسب كلوريد الفضة لأيونات الفضة والكلوريد .

الامتزاز بالتبادل :

عندما يرج راسب كبريتات الباريوم فى محلول مخفف من بيركلورات الرصاص ، فيمكن التفاعل السطحى التالى أن يحدث :

$$Ba\,SO_4 + pb^{++} + 2\,ClO_4^- \rightleftharpoons pb\,SO_4 + Ba^{++} + 2\,ClO_4^- \qquad .... (45)$$

تمتز أيونات الرصاص على السطح ، وتدخل إلى المحلول كمية مكافئة من أيونات الباريوم ، وهذا ما يسمى بالامتزاز بالتبادل ، ويستخدم فى أغراض كثيرة . ومن الأمثلة على ذلك مايلى :

(أ) تنقية الرواسب :

تحتوى يوديد الفضة المترسبة فى وجود زيادة من يوديد البوتاسيوم على يوديد بوتاسيوم ممتز على سطح الدقائق $Ag\,I\,I^- \vdots K^+$ ، ويمكن التخلص منها بالغسيل بالماء .

وعندما تغسل بحمض نيتريك مخفف ، يحدث التفاعل السطحى التالى :

$$Ag\,I\,I^- \vdots K^+ + H^+ \rightleftharpoons Ag\,I\,I^- \vdots H^+ + K^+ \qquad .... (46)$$

حيث يحل أيون الهيدروجين محل أيون البوتاسيوم ، ويحتوى الراسب على يوديد الهيدروجين الممتز ، وحيث إنه سهل التطاير فيمكن التخلص منه ، والحصول على راسب نقى بالتسخين .

(ب) تحلية المياه :

يستخدم الزيوليت لهذا الغرض ، ويحضر بخلط سليكات الصوديوم مع ألومنيات الصوديوم أو كبريتات الألومنيوم فى محلول مائى ، يتكون مركب هلامى ، بضغطه وتجفيفه يكون تركيبه الكيميائى كالتالى $Na_2O \,.\, Al_2O_3 \,.\, nSiO_2 \times H_2O$ (n = 5-12 ، × متغير) ، وفيه تكون أيونات الصوديوم قابلة للتبادل

مع أيونات أخرى ؛ فعندما تمر المياه المحتوية على أيونات الكالسيوم Ca^{2+} وأيونات الماغنسيوم Mg^{2+} على طبقة الزيوليت ، والتى تمتاز بكبر مساحة سطحها ، تحل أيونات الكالسيوم والماغنسيوم محل أيونات الصوديوم ، وتترك الماء محتوية على أيونات الصوديوم ، التى لا تسبب عسراً للماء .

$$\underset{\text{zeolite}}{X\langle^{Na^+}_{Na^+}} + Ca^{++} \rightleftharpoons X = Ca^{2+} + 2\ Na^+ \quad ...(47)$$

ويمكن استرجاع الزيوليت مرة أخرى ، بمعاملته بمحلول مركز من ملح الطعام .

المواد المبللة للأسطح والمنظفات الصناعية

تستخدم المواد المبللة للأسطح الصلبة المساعدة فى انتشار السائل ؛ خاصة الماء على سطح صلب هيدروفوبى ، والتى لها زاوية تماس عالية مع السائل . ويتم ذلك بالتقليل من الشد السطحى للماء وبتكوين غشاء على سطح الصلب بمجموعات جاذبة للماء ، وبذلك يزيد شغل التلاصق بين الصلب والمياه ؛ فمن معادلة يونج :

$$\omega_{Ls} = \gamma_L \left(1 + \cos\theta\right) \quad .... (48)$$

والتى تكتب فى الصورة التالية :

$$\cos\theta = \frac{\omega_{Ls} - \gamma_{Ll}}{\gamma_L} \quad .... (49)$$

والتى توضح أن زاوية التماس تقل أى يزيد البلل ، وذلك إما بتقليل γ_{Ll} أو زيادة ω_{Ls} .

والمواد المبللة عبارة عن جزيئات لمركبات لها سلسلة هيدروكربونية أو مجموعة (R) التى هى كارهة الماء، وكذا مجموعة أو أكثر قطبية ، والتى لها ميل للمياه (مجموعة جاذبة للماء (X) ، والمجموعة (X) تجعل الجزئ يذوب فى الماء بينما (R) تنجذب مع مجموعات مشابهة لها للمادة الدهنية ، والتى يكون الصلب غالباً مغطى بها .

صمْد المياه (أقمشة لا ينفذ منها الماء)

هذا النوع عكس عملية التبليل ، ويتطلب الأمر هنا زيادة فى زاوية التماس لدرجة أنه يكون من الصعوبة تبليل السطح. ويتم ذلك بتغطية نسيج الملابس بتحضير شحم، يحتوى على صابون، كاتيوناته عبارة عن عناصر عديدة التكافؤ مثل ستيارات الألومنيوم . وهذه تلتصق مع الصوف الهيدروفيلى أو سطح القطن بمجموعات قطبية معرضة نهاية المجموعات الهيدروكربونية والهيدروفوبية لعامل البلل للمياه ، وتنتج بذلك

زاوية تماس تزيد عن 90°، وبذلك لا تستطيع المياه أن تتخلل خلال المسام للقماش، أو تبقى كغشاء على سطح القماش .

تعويم الخامات

تستخدم عملية التعويم على نطاق واسع لفصل خامات المعادن عن بعضها وعن الشوائب الملتصقة بها ، وهي تعتمد على التلاصق الاختياري لفقاعات الهواء مع الدقائق المعلقة . ولكي يحدث تعويم فإن زاوية التماس للماء مع المعدن عند منطقة تلاقي (الهواء– الماء – الخام) تساوى صفراً ، وإلا فإن الخام سوف ينسحب إلى أسفل في الماء . ومعظم الخامات تكون هيدروفيلية لدرجة أنها من الصعوبة أن توجد عائمة بصورة طبيعية ، وترتفع زاوية التماس ناحية الماء ؛ بإضافة مواد تسمى المجمعات .

وتتفاعل المجمعات أو تمتز على السطح للخام المرغوب فيه (عادة طبقة واحدة) تجعله هيدروفوبى بزاوية تماس كبيرة على قدر الإمكان . ويكون دورها هو تقليل تلاصق الخام مع الماء . والمجمعات المعروفة في التعويم لخامات الكبريتيد هي الزانسيت، والتي يكون لها التركيب الكيميائي التالي :

$$\begin{matrix} RO \diagdown \\ \quad \quad C = S \\ MS \diagup \end{matrix}$$

حيث R مجموعة هيدروكربونية ، وM عنصر من عناصر الأقلاء ، وهذا الجزئ يمتز بحيث إن ذرة الكبريت تكون ناحية سطح الخام ومجموعة R الهيدروفوبية ناحية الماء . وعندما يندفع في الماء تيار من الهواء، فإن دقائق الخام ذات زاوية التماس الكبيرة تنجذب إلى فقاعات الهواء ، وتحمل على هيئة رغاوى إلى السطح ، تاركة الخامات غير العائمة ، والتي يكون سطحها هيدروفيلي .

أسئلة ومسائل عامة

1- عرف التوتر السطحي لسائل .

2 – اشتق معادلة يانج موضحاً أهميتها فى تفسير ظاهرة بلل السوائل لأسطح الصلب .

3 – اشرح طريقة قياس الشد السطحى لسائل باستخدام أقصى ضغط فى الفقاعة .

4 – اشرح طريقة اشتقاق معادلة أتفوس لتأثير درجة الحرارة على الشد السطحى .

5 – عرف الباراكور موضحاً أهميته فى التأكد من التركيب الجزيئى للمركبات العضوية وغير العضوية .

6 – عرف ما يلى : الامتزاز – ضغط السطح – معامل الانتشار .

7 – اشرح أهمية معامل الانتشار لسائل فى تحديد قابلية السائل للانتشار فوق سائل آخر .

8 – اكتب ما تعرفه عن ضغط السطح π_s . وضح استخدام قيمة π_s فى تحديد المسافة بين ذرتى كربون فى مركب حمض الستياريك .

9 – اذكر أهم العوامل المؤثرة على امتزاز الغازات على السطوح الصلبة .

10 – قارن بين الامتزاز الفيزيائى والامتزاز الكيميائى موضحاً إجابتك بالأمثلة .

11 – ما المقصود بالأيزوثيرم ؟ اذكر أنواعه الخمسة .

12 – فسر الأيزوثيرم I على ضوء معادلة فرندليخ .

13 – ما الفروض التى بنى عليها لانجماير أيزوثيرم لانجماير للامتزاز ؟

14 – اكتب معادلة برونر – إميت – تيلر (B. E. T.) .

15 – اكتب معادلة لانجماير للامتزاز من المحاليل، ثم وضح كيفية تعيين الثوابت K, n لهذه العلاقة .

16 – اذكر أهم التطبيقات المعملية والصناعية على عملية الامتزاز .

17 – مستخدماً معادلة يانج ، وضح كيفية عمل المنظفات الصناعية .

18 – احسب التوتر السطحى للأسيتون، إذا ارتفع فى أنبوبة شعرية قطرها 0.2mm مسافة 6 cm ، علماً بأن كثافة الأسيتون $0.792\ gm/cm^3$.

19 – إذا علمت أن التوتر السطحى للطولوين 24.8 dyne/cm عند 20°C ، وكثافته عند ذات الدرجة هى $0.866\ gm/cm^3$. فما نصف قطر الأنبوبة الشعرية التى تسمح للطولوين بالارتفاع مسافة 2 cm ؟

الفصل العاشر

المحـــاليل الغـرويـــة

- الغروى ، أنواع الغرويات.
- طرق تحضير الغروانيات.
- تنقية المحاليل الغروية.
- خواص الغروانيات.
- مصدر الشحنة الكهربية للغرويات.
- ثبات المحاليل الغروية وتجلطها.
- الضغط الأسموزى.
- المستحلبات.
- نظرية الاستحلاب.
- أمثلة على المستحلبات.

الغــــروى :

الغروى هو نظام يحتوى على مركبتين ، تسمى إحداهما الصنف المنتشر ، والأخرى وسط الانتشار . ويتراوح حجم الدقيقة الغروية بين 5 - 200 ميللى ميكرون (1ميكرون = 10^{-4} سم) وهذا الحجم أكبر من حجم الدقائق المذابة ، وأقل من حجم الدقائق المترسبة (المعلقات) . وترجع الخواص الغروية إلى كبر مساحة سطح الدقائق الغروية ، وأن المنتشرات الغروية غير مستقرة ، وتميل إلى الترسيب أو التجمع عند تركها لمدة طويلة .

وتبعاً لطبيعة كل من الصنف المنتشر ووسط الانتشار ، توجد عدة أنواع من الغرويات ، كما هو مبين بجدول (10 - 1) .

جدول (10 - 1) : أنواع الغرويات .

وسط الانتشار	الصنف المنتشر	الاسم	الأمثلة
غاز	غاز	—	غير معروف
	سائل	إيروصول	ضباب – ندى – سحاب
	صلب	إيروصول	الدخان
سائل	غاز	رغوة	الكريمة
	سائل	مستحلب	الزيت في الماء والماء في الزيت
	صلب	صول	Ag Cl, Au, As_2 S_3, Sin H_2O
صلب	غاز	—	رغوة صلبة
	سائل	جيلى	جيلي
	صلب	—	زجاجيات ملونة بالعناصر الملونة القياسية

وتسمى الغرويات عموماً صول . وإذا كان وسط الانتشار هو الماء سميت هيدروصول أو أكواصول .

وتنقسم الغرويات إلى قسمين من حيث ميل الصنف المنتشر إلى وسط الانتشار :

1 – محب لوسط الانتشار (ليوفيلك) ، هناك ميل طبيعي بين الصنف المنتشر ووسط الانتشار والأمثلة ، هي: النشا ، الجيلاتين ، البروتين .

2 - كاره لوسط الانتشار (ليوفوبيك) : لا يوجد ميل بين وسط الانتشار والصنف المنتشر ، والأمثلة ، هي : صول المعادن ، والأكاسيد ، والهيدروكسيدات .

وإذا كان وسط الانتشار هو الماء سمى الغروى هيدروفيلك ، أو هيدروفوبيك تبعاً لحبه أو كرهه للماء . ويوضح الجدول (10 - 2) مقارنة بين الغرويات الليوفيلية والليوفوبية .

جدول (10 - 2) : مقارنة بين الغرويات الليوفيلية والليوفوبية .

وجه المقارنة	ليوفيلك	ليوفوبيك
درجة الثبات	ثابتة جداً ولاتتجمع بسهولة بالإلكترولايت	غير ثابتة وتتجمع بسهولة عند إضافة إلكترولايت إليها
الانعكاسية	عكسية	غير عكسية
تحضيرها	يمكن تحضيرها بطرق إذابة سهلة	تحضر بطرق غير مباشرة
اللزوجة	هي أنظمة عالية اللزوجة	لزوجة الغروى هى لزوجة المذيب نفسها
الأمثلة	معظمها مواد عضوية مثل النشا - البروتين - الصمغ	هى مواد غير عضوية : معادن - كبريتيدات وأكاسيد
الشحنة الكهربية	تحمل شحنة بسيطة أو لاتحمل شحنة	تحمل شحنة كهربية، ويعتمد ثباتها على مقدار جهد زيتا

تتميز الغرويات بأن مساحة سطح دقائقها كبير جداً ؛ مما يسهل امتزاز الشحنات على سطوحها ، وبذا فإن الغروى يحمل شحنة كهربية .

طرق تحضير الغرويات

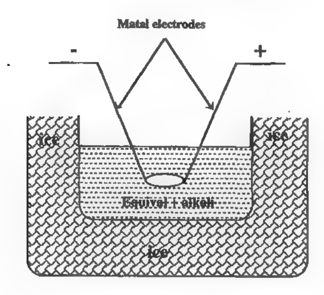
توجد طريقتان لتحضير الغروى إحداهما هى طريقة التفتيت ، والثانية هى طريقة التجميع أو التكثيف .

(أ) طرق التفتيت :

وتشتمل على عدة طرق ، منها :

(1) طريقة بريدج للقوس الكهربى :

وفيها تحدث شرارة كهربية بين سلكين من البلاتين أو الذهب أو الفضة المغمورين فى الماء . فعند درجة الحرارة العالية ، يتم تبخير المعدن ، ويتكثف البخار فى الماء البارد ، معطياً دقائق غروية . يضاف محلول هيدروكسيد الصوديوم أو كربونات البوتاسيوم لثبات الغروى ، ويبرد الوعاء فى الثلج ، وتستخدم هذه الطريقة لتحضير صول الذهب والبلاتين (شكل 10 - 1) .



شكل (10 - 1) : طريقة بريدج .

(2) الطريقة الميكانيكية (طاحونة الغروى) :

وفيها تتفتت المواد الصلبة إلى الحجم الغروى ، ويوضع كل من وسط الانتشار والصلب بين سطحين طاحنين يدوران بسرعة كبيرة (7 آلاف لفة / دقيقة) وتسمى طاحونة الغروى .

(3) البيتـــــة :

وتعتمد هذه الطريقة على ظاهرة ميل بعض الأيونات الصلبة للتفتت فى وجود إلكتروليت ، يكون بينهما أيون مشترك ؛ فمثلاً يميل يوديد الفضة Ag I إلى التفتت ، عند إضافة يوديد البوتاسيوم أو نترات الفضة إلى الراسب .

(ب) طرق التجميع أو التكثيف :

والطرق المستخدمة هنا عديدة ، ومنها :

(1) طريقة الاختزال :

يحضر بها صول معادن الذهب والفضة والبلاتين ، وتعتمد على اختزال محاليل ذائبة من أكاسيدها أو أملاحها ، باستخدام عوامل مختزلة ، مثل : الفورمالدهيد – الهيدروجين – أول أكسيد الكربون –

الهيدرازين – الهيدروكسلامين : وقد تمكن اوستفالد من تحضير غروى الذهب باختزال كلوريد الذهب ، وذلك بإضافة قطرات من 0.1% من كلوريد الذهب إلى 100 مل من الماء المقطر ، ثم معادلة محلول الذهب بكمية محسوبة من كربونات البوتاسيوم ، وإضافة قطرات من 0.1% من التانين ويدفأ المحلول الناتج ، بعد ذلك نحصل على صول من الذهب ، ويستخدم التانين كمادة حافظة للغروى .

(2) طريقة الأكسدة :

يحضر الكبريت الغروى بأكسدة كبريتيد الهيدروجين ، يمرر كبريتيد الهيدروجين فى محلول من ثانى أكسيد الكبريت فى الماء إلى أن تختفى رائحة ثانى أكسيد الكبريت، وينتج صول الكبريت تبعاً للتفاعل التالى:

$$2\,H_2S + SO_2 = 2\,H_2O + 3\,S\downarrow \qquad \text{..... (1)}$$

(3) طريقة الاتزان الأيونى :

عندما يضاف محلول مخفف من نترات الفضة إلى محلول مخفف جداً من الكلوريد ينتج محلول معكر بدرجة خفيفة ، ولا يتكون راسب ويتم التفاعل كالآتى :

$$Ag^+ + Cl^- = Ag\,Cl\,(s) \qquad \text{..... (2)}$$

ويتكون صول من كبريتيد الزرنيخوز بخلط كبريتيد الهيروجين مع أكسيد الزرنيخوز .

$$2\,As^{+++} + 3\,S^{--} = As_2\,S_3\,(s) \qquad \text{..... (3)}$$

(4) طريقة التميؤ :

تستخدم هذه الطريقة فى تحضير صول من الأكسيد أو الهيدروكسيد . يحضر صول أكسيد الحديديك، وذلك بإضافة محلول كلوريد الحديديك إلى كمية كبيرة من الماء المغلى ، تبعاً للتفاعل التالى :

$$2\,Fe\,Cl_3 + 6\,H_2O = Fe_2O_3\,.\,3\,H_2O + 6\,HCl \qquad \text{..... (4)}$$

(5) طريقة تبادل المذيب :

إذا كانت هناك مادة A تذوب فى مادة B ولا تذوب فى المادة C ، فإنه يمكن تحضير محلول غروى من A إذا أضيف إلى زيادة من C مخلوط من A , B . يمتزج المذيبان مع بعضهما ، ويذوب الكبريت بقلة فى الكحول ، ولكن لا يذوب فى الماء ، وعليه يمكن تحضير صول من الكبريت بإضافة محلول مشبع من الكبريت فى الكحول إلى الماء .

تنقية المحاليل الغروية

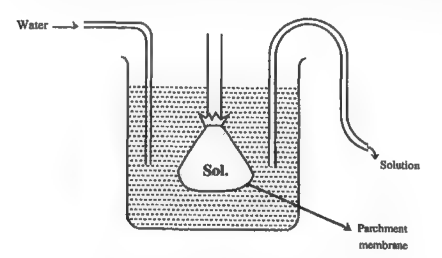
يحتوى الغروى المحضر بإحدى الطرق السابقة على مواد أخرى بجانب الدقائق الغروية . ومن الضرورى التخلص من هذه الشوائب ؛ خصوصاً إذا كانت إلكتروليتية ؛ لأن وجودها بكميات كبيرة يقلل من درجة ثبات المحلول الغروى (الصول).

والطرق المستخدمة فى تنقية المحلول الغروى هى :

(1) الديلزة .　　　　(2) فوق الترشيح .

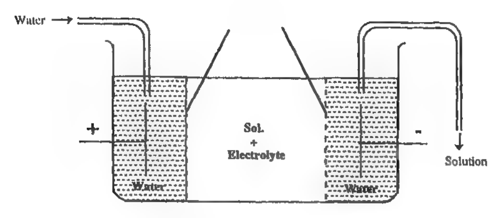
(1) الديلزة :

تعتمد هذه الطريقة على الفرق الكبير فى الحجم بين الدقائق الغروية والجزيئات أو الأيونات المذابة. يوضع الصول بداخل الوعاء الخاص بعملية الديلزة ، وهو وعاء مفتوح من نهايتيه.، وإحدى النهايتين مغطاة بغشاء البارتشمنت أو السيلوفان. ويملأ الجهاز تقريباً بالمحلول الغروى ، ويعلق فى وعاء يحتوى على ماء مقطر ، فتخرج البللورات وتبقى الدقائق الغروية بالداخل . الماء الموجود فى الوعاء الخارجى يتغير باستمرار. والجهاز المستخدم فى هذه الطريقة يسمى جهاز «جراهام» ، وهو مبين فى الشكل (10- 2) .



شكل (10 - 2) : جهاز جراهام للديلزة العادية .

ويمكن إسراع عملية الديلزة ، وذلك باستخدام مجال كهربى ، وهذه الطريقة تسمى الديلزة الكهربية ، والجهاز المستخدم فى هذه الطريقة موضح فى الشكل رقم (10 - 3) . ويوضع فى هذه الطريقة المحلول الغروى المحتوى على الإلكتروليت غير المرغوب فيه بين غشائى ديلزة ، ويوضع الماء النقى فى غرفة على جانبى الغشاء .



شكل (10 - 3) : الديلزة الكهربية .

وعند استخدام فرق جهد عالٍ ، تهاجر الأيونات إلى الماء تاركة خلفها المحلول الغروى النقى . وتعتمد هذه الطريقة على خواص السوائل الموجودة ، وعلى نصف النفاذية للأغشية المستخدمة . والأغشية المستخدمة فى الغالب هى أغشية نترات السيليولوز وخلات السيليولوز .

(2) **فوق الترشيح :**

هى طريقة شبيهة بطريقة الترشيح العادية ، إلا أن الغشاء المستخدم هنا مصمم بطريقة تسمح بنفاذ الإلكتروليت والوسط ولا تسمح بمرور الدقائق الغروية . وهكذا يمكن للدقائق الغروية أن تنفصل على هيئة مزيج من الوسط المحتوى على الإلكتروليت والدقائق . وهذا الغشاء يحضر بتطعيم ورقة الترشيح العادية بالكولوديون أو السيليولوز المجدد ، مثل السيلوفان . وتوجد أغشية أخرى مثل البورسلين غير المزجج والزجاج المجزأ تجزيئات دقيقة ، وحيث إن أغشية الفوق الترشيح ذات تركيب ضعيف ، ويمكن أن تتحطم بسهولة ، فيمكن أن توضع على دعامة عبارة عن شبكة سلكية ؛ خصوصاً إذا كان السائل يمرر خلالها تحت ضغط معين ، وفوق الترشيح هى عملية بطيئة يمكن أن تسرع باستخدام ضغط أو شفط .

خواص الغرويات

(1) **خواص طبيعية Physical Properties :**

لا تختلف الخواص الطبيعية كالكثافة والتوتر السطحى واللزوجة للغرويات الليوفوبية عن نظيرتها لوسط الانتشار النقى ، ويرجع ذلك إلى أن محاليلها تكون فى العادة مخففة جداً ، كما أن دقائق الصنف المنتشر لا تظهر أى ميل للارتباط بوسط الانتشار . أما الغرويات الليوفيلية ، فيمكن الحصول على محاليل مركزة منها ، كما أن دقائقها تحاط بطبقة كبيرة من وسط الانتشار ترتبط بها ارتباطاً وثيقاً ، ويؤدى ذلك إلى تغير واضح فى خواص وسط الانتشار ، فتزداد الكثافة واللزوجة ويقل التوتر السطحى.

(2) خواص تجمعية Colligative properties :

الغرويات كما المحاليل الحقيقية خواص تجمعية ، ولكن قيم هذه الخواص فى الغرويات تقل كثيراً عن نظيرتها فى حالة المحاليل الحقيقية ، ويرجع ذلك إلى الاختلاف الكبير فى حجم الدقائق فى كل منهما ؛ فالوزن المعين من مادة ما ينتج فى المحلول الغروى عدداً من الدقائق أقل بكثير من عدد الجزيئات أو الأيونات ، التى ينتجها الوزن نفسه فى محلول حقيقى . ومن المعروف أن الخواص التجمعية للمحاليل تعتمد على عدد دقائق المادة الموجودة فى المحلول لا على طبيعتها .

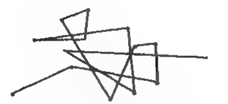
(3) الخواص الضوئية :

لوحظ قديماً أن مسار الشعاع الضوئى المار عبر محلول غروى من الذهب يصبح مرئيًا إذا نظرنا إليه من الجانب فى مجال مظلم ، ولقد سميت هذه الظاهرة بظاهرة تندال ، وهى تنجم عن تشتيت الضوء بواسطة الجسيمات الغروية . ومثل هذه الظاهرة معروفة لكل من راقب الشعاع الضوئى المار على شكل حزمة رفيعة خلال حجرة مظلمة (فى السينما مثلاً) ، أو شعاع الكشاف فى سماء مظلمة . ولا يشاهد الشعاع من الجانب إلا عندما يوجد فى مساره عدد من جسيمات الغبار أو الضباب الدقيقة والمشتتة للضوء، ويمكن حساب تركيز الجسيمات الغروية لصول ما ، انطلاقاً من كمية الضوء الذى تشتته هذه الجسيمات .

(4) الحركة البراونية Brownian movement :

تطلق هذه التسمية على حركة الجسيمات المعلقة ، وتنجم هذه الحركة عن الصدمات العشوائية لجزيئات الوسط المحيط الموجودة فى حركة حرارية . فإذا كان الجسيم كبيراً ، تعرض من جميع الجهات لعدة ملايين من الصدمات فى الثانية ؛ حيث تتعادل هذه الصدمات فيما بينها . وعندما يكون الجسيم صغيراً، فإن عدد الصدمات التى يتلقاها تقل كثيراً عن الحالة الأولى ، ويصبح حينئذ التعادل الكلى لهذه الصدمات أمراً بعيد الاحتمال ؛ ولهذا فإن الجسيم الغروى باعتباره جسيماً صغيراً جداً لايتعرض إلى صدمات متساوية الشدة والتردد من جميع الجهات ، وإنما تكون النبضات الواردة من جهة واحدة فى لحظة معينة هى السائدة فى تلك اللحظة ، وتظهر فى اللحظة التالية أن الصدمات الأقوى هى الصدمات الواردة من جهة أخرى ؛ والنتيجة هى أن اتجاه حركة الجسيمات يتعرض إلى تغير مستمر وغير منتظم أيضاً .

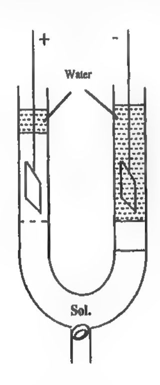
وتظهر فى (الشكل10-4) الطرق التى تسلكها الجسيمات عند مراقبتها خلال فترات زمنية متساوية؛ فالحركة البراونية هى الحركة الحرارية لجسيمات صغيرة جداً ، ولكنها أضخم بكثير من الجزيئات العادية . وكان من نتيجة دراسة الحركة البراونية ثبوت أن المحاليل الغروية لا تختلف عن المحاليل الحقيقية من حيث الخواص الجزيئية الحركية .



شكل (10 - 4) : شكل يبين الحركة البراونية .

(5) خواص كهربية Electric properties :

وجد أن دقائق المحاليل الغروية مشحونة بشحنة كهربائية ، ويمكن التحقق من ذلك بجهاز كالمبين في الشكل (10 - 5) ، وهو يتركب من أنبوبة ذات شعبتين ، يوضع في الجزء الأسفل منها المحلول الغروي، ويوضع باحتراس فوقه محلول إلكتروليتي (أقل كثافة من المحلول الغروي ، وله تقريبا درجة التوصيل نفسها) ؛ بشرط أن يكون الحد الفاصل بين المحلولين واضحاً ، وعند غلق الدائرة الكهربية يلاحظ أن سطح الانفصال يرتفع في إحدى الشعبتين وينخفض في الأخرى ؛ دلالة على أن دقائق الغروي تتحرك كوحدة واحدة نحو أحد القطبين دون الآخر ؛ أي إنها مشحونة بشحنة كهربية موحدة .



شكل (10 - 5) : جهاز الإلكتروفوريسيز .

وتسمى هذه الظاهرة الإلكتروفوريسيز electrophoresis . وبإجراء هذه التجارب على الغرويات الليوفوبية ، وجد أنها جميعها مشحونة ؛ فغروى الكبريت يتجه نحو القطب الموجب ، دلالة على أنه يحمل شحنة سالبة ، أما غروى أكسيد الحديديك فيتجه نحو القطب السالب دليلاً على شحنته الموجبة ، وقد وجد أن الغرويات الليوفيلية تسلك مسلك الغرويات الليوفوبية فى أنها مشحونة بشحنة كهربية موحدة ، إلا أنه لوحظ أن بعض الغرويات (كالبروتينات) تعتمد فى شحنتها على الرقم الهيدروجينى pH للمحلول ، فهى عند رقم هيدروجينى معين تكون عديمة الشحنة فلا تتحرك دقائقها فى المجال الكهربى ، فإذا قل ذلك الرقم الهيدروجينى فإن دقائق البروتينات تكون مشحونة بشحنة كهربية موجبة . وعند رقم هيدروجينى أعلى تكون شحنتها سالبة ، ويسمى الرقم الهيدروجينى الذى تفقد عنده هذه الغرويات شحنتها الكهربية بنقطة التعادل الكهربى isoelectric point .

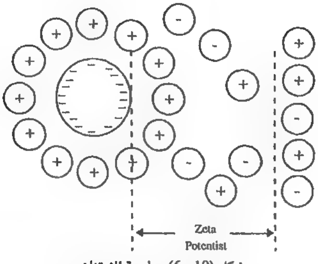
مصدر الشحنة الكهربية للغرويات

تعزى الشحنة الكهربية التى على الدقائق الغروية إما إلى خاصية الامتزاز ، أو إلى تفكك المجموعات الحمضية والقاعدية الموجودة على سطح الدقيقة .

وفيما يلى دراسة عن هذين المصدرين .

أولاً : خاصية الامتزاز :

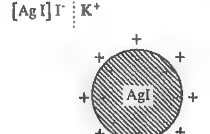
هذه خاصية عامة لكل الأجسام الصلبة ، ولكنها تظهر بوضوح فى حالة الغرويات ؛ نظراً للسطح الكبير الذى تتميز به ، فلو أخذنا كتلة من مادة ما على هيئة مكعب طول ضلعه 1سم ، فإن مساحة سطح هذا المكعب يساوى $6\ Cm^2$. فإذا قسم هذا المكعب إلى مكعبات صغيرة ، طول كل منها 10 ميللى ميكرون، فإن مساحة السطح تقفز إلى $6 \times 10^{22}\ cm^2$. وبما أن الامتزاز يحدث على السطح فإنه يكون كبيراً جداً فى حالة الغرويات . ولفهم طبيعة الامتزاز ، نعتبر الشكل (10 - 6) ، والذى يمثل قطعاً لدقيقة غروية من يوديد الفضة ، وفيها علامة (+) تمثل أيون الفضة ، وعلامة (-) تمثل أيون اليوديد . أيون الفضة الموجب (S) يكون محاطاً بالأيونات A , B , C , D . أما الأيون M الموجود على السطح ، فإنه يكون محاطاً بثلاثة أيونات سالبة فقط . وعلى ذلك تكون له طاقة كهربية زائدة ، يستطيع استغلالها فى جذب أيون سالب من المحلول يمتزه على السطح مباشرة . والأيونات التى يمتزها على السطح ، هى الأيونات المشتركة مع السطح ، أو التى تكوّن معه ملحاً أقل ذوباناً ؛ فإذا كان فى المحلول أيونات يوديد وأيونات نترات وهما سالبان.. فإن أيون الفضة على السطح يمتز أيونات اليوديد وليس النترات ؛ لأن يوديد الفضة أقل ذوباناً من نترات الفضة. والأيونات الممتزة على سطح الدقائق الغروية هى التى تكسبها الشحنة الكهربية المتماثلة .



شكل (10 - 6) : طبيعة الامتزاز .

وتعتمد طبيعة هذه الشحنة على نوع الزيادة من الإلكتروليت الموجود فى المحلول؛ فيوديد الفضة المحضر بإضافة نترات الفضة إلى زيادة من يوديد البوتاسيوم، يحدث على سطح دقائقه امتزاز لأيونات اليوديد ، ويصبح سالب الشحنة . وحيث إن المحلول الغروى كوحدة يجب أن يكون متعادلاً من الوجهة الكهربية .. فإن أيون البوتاسيوم الموجب يكيف نفسه فى المحلول فى مواجهة الأيون السالب ، الذى أمتز على السطح فيصبح وسط الانتشار موجب الشحنة ، وتصبح الصورة النهائية المحلول الغروى ، كما فى الشكل (10 - 7) . ويمكن تمثيل الدقيقة الغروية فى هذه الحالة كما يلى :

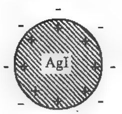
$[Ag\,I]\,I^- \vdots\, K^+$



شكل (10 - 7) : غروى سالب .

أما إذا حضر يوديد الفضة بإضافة يوديد البوتاسيوم إلى زيادة من نترات الفضة فإن دقائقه الناتجة تكون موجبة الشحنة لامتزاز أيونات الفضة على السطح ، ويكون المحلول سالب الشحنة ، وتصبح الصورة النهائية للمحلول الغروى ، كما فى الشكل (10 - 8) . ويمكن تمثيل الدقيقة فى هذه الحالة هكذا

$[Ag\,I]\,Ag^+ \vdots\, NO_3^-$

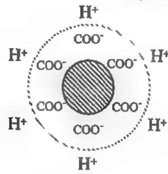


شكل (10 - 8) : غروى موجب .

ويسمى التركيب الكهربى حول الدقيقة بطبقة هلمهولتز الثنائية ، ويتضح مما سبق أن زيادة بسيطة من الإلكتروليت لازمة للحصول على محلول غروى ثابت ، فلو كانت كميات يوديد البوتاسيوم ونترات الفضة متكافئة ، لترسب أو تجلط الغروى الناتج بسرعة ؛ نتيجة لعدم وجود شحنة عليه .

ثانياً : تفكك المجموعات الحمضية أو القاعدية الموجودة على السطح :

قد يكون مصدر الشحنة الموجودة على الدقيقة الغروية هو تفكك أو تاين المجموعات الحمضية أو القاعدية الموجودة على السطح ؛ فإذا اعتبرنا جسماً صلباً يحتوى سطحه على مجموعات حمضية هى (COOH) ، كما هو واضح فى الشكل رقم (10 - 9) .



شكل (10 - 9) :

فإنه عند وضع هذا الجسم فى الماء ، يصبح الجسم الصلب سالب الشحنة ، ولكن أيون الهيدروجين لا يبتعد كثيراً عن الجسم الصلب ، بل ويبقى قريباً منه ؛ نظراً للتجاذب الإلكتروستاتيكى بينه وبين المجموعة $(-COO^-)$ الموجودة على السطح . وبذلك تتكون طبقة هلمهولتز الثنائية ، وتصبح الدقيقة الغروية سالبة الشحنة ، ووسط الانتشار موجب الشحنة طبقاً للمعادلة التالية :

$$-COOH + H_2O \rightleftharpoons -COO^- + H_3O^+ \quad \text{....... (5)}$$

أما اذا كان الجسم الصلب يحتوى على مجموعات قاعدية مثل $(-NH_2)$ ، فإنها تتفاعل مع الماء طبقاً للمعادلة :

$$-NH_2 + H_2O \rightleftharpoons -NH_3^+ + OH^- \quad \text{......(6)}$$

أى إنها تنتزع أيون الهيدروجين من الماء ، وتصبح دقيقة لغروى ، موجبة الشحنة ووسط الانتشار سالب الشحنة ، ودقائق البروتين يحتوى سطحها على المجموعتين المذكورتين معاً . فإذا كان المحلول حمضيًا؛ أى إن الرقم الهيدروجينى .. صغيراً ، فإن التأين طبقاً المعادلة (5) يقل . أما التأين طبقًا للمعادلة (6) فإنه يزداد (تأثير الأيون المشترك) ، وتصبح دقيقة البروتين موجبة الشحنة .

أما إذا كان المحلول قاعديًا ؛ أى إن الرقم الهيدروجينى عالٍ ، فإنه يحدث العكس وتصبح دقيقة البروتين سالبة الشحنة ، وعند رقم هيدروجينى معين يكون التأين طبقاً للمعادلتين (5) ، (6) متواجداً ، وتصبح الدقيقة الغروية غير مشحونة ، وتسمى هذه النقطة نقطة التعادل الكهربى isoelectric point .

ثبات المحاليل الغروية وتجلطها

المحلول الغروى الثابت هو الذى يبقى حجم دقائقه فى النطاق الغروى أطول مدة ممكنة ، أما الغروى غير الثابت ؛ فهو الذى تتجمع دقائقه فى وقت قصير إلى دقائق أكبر تخرجه من نطاق الغرويات إلى نطاق المعلقات الخشنة . ويرجع ثبات المحاليل الغروية الليوفوبية إلى وجود الشحنة الكهربية المتماثلة حول دقائقها؛ مما يؤدى إلى تنافرها ووجود كل منها على حدة . أما الغرويات الليوفيلية – فإنه بالإضافة إلى شحنتها – تحاط الدقيقة نفسها بطبقة من المذيب ، تقوم كحائل كبير يمنع ارتطامها ببعضها البعض ، ويجعلها أكثر ثباتاً من الغرويات الليوفوبية .

ويمكن للغرويات الليوفوبية أن تتجلط بفقدها الشحنة التى تحملها ، وذلك بإضافة زيادة من المحاليل الإلكتروليتية إليها . فعلى الرغم من وجود الإلكتروليتات بكميات صغيرة لازمة للحصول على دقائق غروية مشحونة (أى ثابتة) ، إلا أن وجودها بكميات كبيرة يؤدى إلى تعادل شحنة الدقائق بواسطة الأيونات المخالفة لها فى الشحنة، وقد توصل هاردى وشولز إلى أن الأيون الفعال فى ترسيب أو تجلط الغرويات هو الأيون ذو الشحنة المخالفة لشحنة الدقيقة الغروية ، كما أن الأيونات متعددة التكافؤ أكثر أثراً فى تجلط الغرويات من الأيونات أحادية الشحنة .

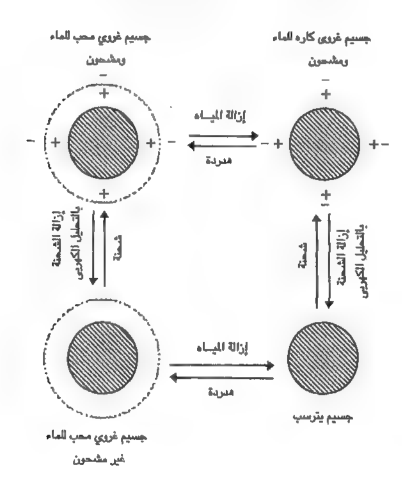
ومن الأمثلة المعروفة ، استخدام الشب أو كلوريد الحديديك لإيقاف النزيف ؛ فالدم غروى سالب الشحنة ، وأيون الألومنيوم ، وكذا أيونات الحديديك الموجودة موجبة، فهى مجلطة قوية للدم .

ومن الممكن ترسيب أى محلول غروى بأن يضاف إليه محلول غروى آخر مخالف له فى الشحنة ، كما يحدث عند إضافة غروى كبريتيد الزرنيخوز السالب إلى غروى هيدروكسيد الحديديك الموجب ، أو عند خلط نوعين مختلفين من أحبار الكتابة وهى هيدروفوبية .

أما تجلط الغرويات الليوفيلية ، فيستلزم التخلص من شحنتها ومن طبقة السائل الملتصقة بها ؛ إذ إن إزالة الشحنة فقط لا تؤدى إلى تجلط الغروى الليوفيلى ، وذلك واضح فى حالة البروتينات عند نقطة التعادل الكهربى ؛ إذ إنها تبقى فى حالتها الغروية ، على الرغم من عدم وجود شحنة كهربية عليها . ولترسيب الغروى الليوفيلى ، تضاف كميات كبيرة من الإلكتروليت (أكبر من تلك اللازمة لترسيب الغروى الليوفوبى) ،

ويكون لأيونات الالكترولايت عندئذ فعل مزدوج ؛ إذ إنها نتيجة ميلها للتهدرد ، تنتزع الماء من حول الدقيقة الغروية ، ثم ترسبها بعد ذلك .

ومن الممكن أن يتم الترسيب على خطوتين بأن يضاف إليها أولاً مذيب عضوى تام الذوبان فى الماء مثل الكحول ؛ حيث ينتزع الكحول الماء الملاصق للدقائق الغروية ويتركها مكشوفة شبيهة بغروى ليوفوبى مشحون ، وهذه يمكن ترسيبها بإزالة شحنتها عن طريق إضافة كمية من الإلكترولايت إليها . ويبين الشكل (10 -10) الظروف التى يجب توفيرها لترسيب الغرويات الليوفيلية والليوفوبية .



شكل (10 -10) : الظروف التى يجب توفيرها لترسيب الغرويات .

وقد استغل ثبات الغرويات الليوفيلية الكبير لحفظ الغرويات الليوفوبية بأن تضاف إليها كمية من غروى ليوفيلى ، تحيط بدقائقها بسياج يحفظها من التجلط السريع . ويسمى الغروى الليوفيلى المستخدم فى هذه الحالة بالغروى الحافظ Protective Colloid .

وهذا التأثير الحافظ يعبر عنه كميًا بعدد الذهب (Gold number)، ويعرف عدد الذهب بأنه كمية الغروى الحافظ ، التى لو أضيفت إلى كمية معلومة من محلول غروى من الذهب ، فإنها تحفظه من التجلط .

الضغط الأسموزي :

يتناسب الضغط الأسموزى للمحاليل الغروية تناسبًا طرديًا مع عدد جسيمات المادة الغروية فى وحدة الحجوم ؛ وحيث إن حجم وكتلة الجسيمات الغروية يفوقان بكثير حجم وكتلة الجزيئات العادية ، فإنه من الطبيعى أن يفوق عدد جزيئات المادة المذابة فى محلول مشتت جزيئى تركيزه 1% مثلا بعدد مناظر من المرات عدد جسيمات المادة الغروية الموجودة فى حجم مماثل من محلول غروى تركيزه 1% ؛ ولهذا فإن الضغط الأسموزى فى المحاليل الغروية أقل بكثير من الضغط الأسموزى فى المحاليل الحقيقية؛ فالضغط الأسموزى لمحلول من السكر تركيزه 1% (الوزن الجزيئى للسكر M = 34) عند درجة الغرفة ، هو 0.725 جو أى 743 سم من عمود مائى ، فى حين نرى الجيلاتين الذى يساوى وزنه الجزيئى حوالى 20000 ؛ أى أكبر من وزن السكر بستين مرة ، ويعطى ضغطاً أسموزيًا قدره 10سم عمود مائى ، عند تركيز 1% .

وسنرى تبايناً أكثر عجباً فى قيمة الضغط الأسموزى ، إذا حسبناه استناداً إلى النظرية الحركية الجزيئية . ماذا يجب أن يساوى الضغط الأسموزى لمادة صول كصول ثانى كبريتيد الزرنيخوز مثلاً ؟ فإذا اعتبرنا أن قطر الجسيمات يساوى 200A° ، فإن الحساب لمحلول تركيزه 1% عند درجة الغرفة يؤدى فى هذه الحالة إلى القيمة 0.035 cm π من عمود مائى أى 0.026 cm من عمود الزئبق . ومن الصعب جداً قياس مثل هذه القيم الصغيرة بالتجربة ؛ خاصة وأن تأثير حتى الشوائب القليلة جداً فى المواد المذابة قد يعطى هذه القيمة .

وعموماً ، فإن الخواص التجمعية ، مثل : الانخفاض فى الضغط البخارى ، والارتفاع فى نقطة الغليان، والانخفاض فى نقطة التجمد ، لا تتغير كثيراً فى حالة المحاليل الغروية.

المستحلبات :

فى دراستنا للمحاليل الغروية السابقة ، اقتصرنا على نظام واحد هو الجسم الصلب فى سائل . وسنتكلم الآن عن نظام آخر ، هو سائل فى سائل .

تتكون المستحلبات من نقاط صغيرة من سائل متناثرة داخل سائل آخر لا يمتزج بالسائل الأول . وفى أغلب الأحيان ، إذا كانت درجة تركيز السائل أكثر من 1% ، فإن المستحلب لا يكون ثابتاً فتلتصق النقاط الصغيرة لتكون نقاطاً كبيرة ، وهذه تتجمع إلى أكبر منها حتى ينفصل المستحلب إلى طبقتين . وللحصول على مستحلب ثابت ، لابد من وجود جسم ثالث يكون غشاءً حول النقاط الصغيرة ، فيمنع التصاقها مع بعضها ببعض ، وهذا الجسم الثالث هو عامل الاستحلاب . وفى أغلب المستحلبات ، يكون قطر النقاط الصغيرة أكبر من 10^{-5} سم ، والذى يعتبر الحد الأعلى للمحلول الغروى . وعلى الرغم من ذلك ، فإن

المستحلبات يمكن اعتبارها من المحاليل الغروية ؛ لأن عامل الاستحلاب إما أن يكون مادة غروية أو مادة لها صفات غروية .

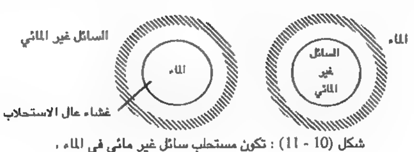
ومن تعريف المستحلب يمكن القول ، بأن هناك نوعين من المستحلبات ، هما : الماء منتشر في سائل غير مائي ، وسائل غير مائي منتشر في الماء .

وتحضر المستحلبات بطريقتين : الطريقة الأمريكية ، وفيها يتشرب عامل الاستحلاب بالماء ، ثم يمزج بالسائل غير المائي . أما في الطريقة الأوروبية . وعلى سبيل المثال ، يطحن الصمغ الصلب مع السائل غير المائي ، ثم يضاف الماء بالطريقة التي تكفي لعمل المستحلب دفعة واحدة . والحصول على صنف منتشر – ذي دقائق صغيرة – في الصنف الآخر ، ينقل الخليط إلى زجاجة بصفة غير منتظمة ، مع الرج المستمر ؛ مما يسبب تفتت الوسط المنتشر إلى نقاط صغيرة ، تعوق حركة عملية الاستحلاب .

وعلى ذلك فإن عامل الاستحلاب الذي يدخل في تكوين المستحلب الثابت من السائل غير المائي في الماء قد ينجح أو يفشل في تكوين مستحلب ثابت من الماء في سائل غير مائي ؛ فمثلاً نجد أن الصابون القلوي (صوديومي) يكون مستحلباً ثابتاً من السائل غير المائي في الماء ، ولكن لا يكون مستحلباً مائياً في سائل غير مائي ، بينما الصابون الأرضي (كالسيومي) يكون مستحلباً ثابتاً من الماء في سائل غير مائي ، ومستحلباً غير ثابت من سائل غير مائي في الماء .

نظرية الاستحلاب : «نظرية التوتر المزدوج للسطح الداخلي»

افترض كوليك ودونان أن عامل الاستحلاب يخفض توتر السطح الداخلي بين السائلين ، عن طريق تركيزه عند السطح . وقد طور بانكروفت هذا الرأي لتفسير تكوين نوعين من المستحلبات . فطبقاً لنظرية التوتر المزدوج للسطح الداخلي ، يكون عامل الاستحلاب غشاءً يبلغ سمكه 3 جزيئات على الأقل : جزيء مائي ، وجزيء من عامل الاستحلاب ، وجزيء من سائل غير مائي . ولهذا الغشاء سطحان : واحد ناحية الماء، والثاني ناحية السائل الآخر . فإذا كان التوتر السطحي عند خط الانفصال بين الماء وعامل الاستحلاب أقل منه عند خط الانفصال بين السائل غير المائي وعامل الاستحلاب.. فإن الغشاء ينحني بحيث يكون محدباً ناحية الماء ، ويتكون المستحلب من السائل غير المائي في الماء . وعلى العكس إذا كان التوتر السطحي عند خط الانفصال بين الماء وعامل الاستحلاب أكبر منه عند خط الانفصال بين السائل غير المائي وعامل الاستحلاب ، فإن الغشاء يكون مقعراً ناحية الماء ، ويتكون المستحلب من الماء في السائل غير المائي ، كما هو موضح في الشكل (10 - 11) .



شكل (10 - 11) : تكون مستحلب سائل غير مائى فى الماء ،
ومستحلب الماء فى سائل غير مائى .

أمثلة على المستحلبات :

(1) اللبن مستحلب من دهن الزبد فى الماء ، ويقوم الكازيين بدور عامل الاستحلاب ، فعندما يتخمر اللبن يتخلف حامض اللبنيك الذى يجلط الكازيين ، ويتجمع دهن الزبد فى كتل كبيرة .

(2) أغلب المواد المطهرة يتكون من الكريزول المستحلب فى الماء ، بإضافة نسبة معينة من الصابون كعامل استحلاب .

أسئلة ومسائل عامة

1 – اشرح الطرق المستخدمة لتحضير المحاليل الغروية .
وضح ذلك بالأمثلة .

2 – وضح طريقة حفظ المحاليل الغروية فى حالة ثبات .
ثم اذكر طريقة تجلط هذه الغرويات .

3 – ما الصفات المميزة للغرويات ؟

4 – اشرح الطرق المستخدمة فى تحضير الأنظمة الغروية بطريقة التفتت .

5 – ما المقصود بالغرويات الليوفوبية والغرويات الليوفيلية ؟

6 – وضح طرق تنقية الغرويات .

7 – اذكر النظريات التى تفسر أصل الشحنة الكهربية على الدقائق الغروية .

8 – اشرح ما المقصود بجهد زيتا ، وما دورها فى تأثر الدقائق الغروية بالمجال الكهربى .

9 – تكلم عن ظاهرة الإلكتروفوريسيز ، والإلكتروأسموزيس .

10 – فسر ظاهرة تندال للدقائق الغروية ، ثم اشرح كيفية تعيين قطر الدقائق الغروية، باستخدام طريقة الحد الأدنى لشدة الضوء المشتت .

11 – باستخدام طريقة الضوء النافذ ، وضح كيف يمكن حساب نصف قطر الدقيقة ، ثم حجم الدقيقة .

12 – عرف : معامل انتشار الغروى ، ثم اذكر معادلة تستخدم لحساب فرض أفوجادور، وبمعلومية نصف قطر الدقيقة .

13 – اكتب معادلة تبين سرعة ترسيب الدقائق الغروية تحت تأثير الجاذبية .

14 – عرف الحركية الإلكتروفورية – نقطة التعادل الكهربى – الخواص التجمعية للمحاليل الغروية .

15 – اذكر العوامل التى تؤثر على تشتت الضوء المار فى المحلول الغروى .

16 – ما المقصود بالغرويات الواقية ؟ وضح بأمثلة .

17 – ما الظروف المناسبة لترسيب الغروى الليوفيلى ؟

18 – ما أنواع المستحلبات ؟ وكيف يمكن التمييز بين نوعى المستحلب المتكون ؟

19 – كيف يمكن تكسير المستحلب ؟ وهل يوجد للمستحلبات تأثير تندال والحركة البراونية الموجودة فى الأنواع الأخرى من الغروانيات .

20 – اكتب عن تحضير المحاليل الغروية بطريقة التكثيف .
وضح اجابتك بالأمثلة .

21 – ما المقصود بالببتنة ؟ اذكر أمثلة على ذلك .

22 – تكلم عن قاعدة شولز وهاردى . ما القدرة على التجلط ؟

الفصل الحادى عشر

الاتزان الصنفى وقاعدة الصنف

- قاعدة الصنف.
- تعريف بالرموز المستخدمة فى قاعدة الصنف :
  - * المكون.
  - * درجات الطلاقة (الحرية).
- تطبيقات على قاعدة الصنف.
- النظام أحادى المكون.
- نظام الماء.
- تأثير تغيير عوامل الضغط والحرارة على النظام المتزن.
- نظام الكبريت.
- الاتزانات غير المستقرة.
- أنظمة ثنائية المكون.
- منحنيات التصلب والسيولة.
- طريقة باتنسن لإزالة الفضة من الرصاص.
- أنظمة أيوتكتية بسيطة تشتمل على الملح والماء.
- المخاليط المبردة.

قاعدة الصنف :

قاعدة الصنف هي تعميم يستخدم لشرح الاتزان الحادث بين الأنظمة غير المتجانسة . وقد قام باشتقاق هذه القاعدة العالم ويلارد جيبس في عام 1876م ، والتعبير الرياضي لها هو :

$$F = C - P + 2 \quad \ldots\ldots (1)$$

حيث F ترمز لعدد درجات الطلاقة ، P = عدد الأصناف المتزنة ، C = عدد المكونات الموجودة في النظام . وهذه القاعدة يمكن تطبيقها على الاتزانات كالتي تحدث بين أصناف تتأثر بعوامل الضغط والحرارة والتركيز ، ولا تكون تحت تأثير قوى أخرى، مثل : الجاذبية الكهربية أو المغناطيسية .

وإذا طبقت هذه القاعدة بطريقة صحيحة ، فمن الممكن أن تؤدي إلى نتائج جيدة .

تعريف بالرموز المستخدمة في قاعدة الصنف :

الصــنف (Phase P) :

هو أي جزء محدد ومتجانس من النظام ، والمفصول عن الأجزاء الأخرى لهذا النظام بحدود سطحية فاصلة ؛ فنجد أن النظام المحتوى على أصناف : الثلج والماء السائل وبخار الماء في حالة اتزان معاً ، يحتوى على ثلاثة أصناف منفصلة عن بعضها البعض بحدود واضحة . فالثلج هو تركيب بللوري يشتمل على صنف محدد ومفصول بأسطح انفصال واضحة ومحددة عن الصنفين الباقيين . وعموماً .. فإن أي صنف صلب متواجد في أي نظام يمكن اعتباره صنفاً منفردا (فيما عدا المحاليل الصلبة المتجانسة) ، والتي تشتمل على صنف واحد ، بغض النظر عن عدد المركبات الكيميائية التي تتألف منها .

على سبيل المثال: ملح بوهر (كبريتات الحديدوز والأمونيوم المائية) $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$، يتألف من بللورات صلبة عبارة عن صنف واحد ، بغض النظر عن احتوائها على ثلاثة مركبات كيميائية مختلفة (كبريتات الحديدوز – كبريتات الأمونيوم – الماء) . وينطبق هذا الكلام على محاليل السوائل مثل (الماء والبنزين) ؛ فإذا وجد سائلان تامّا الامتزاج (الماء – الكحول الإيثيلي) يكونان طبقة واحدة، فإنها تشتمل على صنف واحد . ولكن إذا كان السائلان عديمي الامتزاج مثل (الماء والبنزين) فإنهما يكونان طبقتين منفصلتين ، ويشتمل هذا النظام على صنفين منفصلين عن بعضهما بسطوح محددة وفاصلة . وبالمثل إذا خلطت ثلاثة سوائل عديمة الامتزاج مع بعضها .. فإنها تعطي ثلاثة أصناف . وتشتمل الأنظمة الغازية عموما على صنف واحد ، بغض النظر عن عدد الغازات التي يحتويها النظام ؛ لأن الغازات تكون دائما ممتزجة مع بعضها ، وليست بينها سطوح فاصلة ومحددة .

المكون : Component (C)

عدد المكونات للنظام المتزن هو أقل عدد من المركبات المتغيرة ، والتي ترتبط ببعضها ، وعن طريقها يمكن التعبير عن تركيب الصنف إما بطريقة مباشرة أو عن طريق تكوين معادلة كيميائية ؛ فنظام الماء يشتمل على ثلاثة أصناف (الثلج – الماء السائل – بخار الماء)، وتركيب كل صنف من هذه الأصناف الثلاثة يعبر عنه

بمكون الماء H_2O ، وعليه يكون نظام الماء أحادى المكون . ويعتبر نظام الكبريت أحادى المكون، على الرغم من تواجده فى أشكال مختلفة (الكبريت المعينى – الكبريت المنشورى– سائل الكبريت – بخار الكبريت) ، وكل منها يعبر عنه بمكون واحد فقط ، وهو الكبريت (S) . ونظام حمض الخليك الذى يشتمل على جزئيات ثنائية فى الحالة الصلبة يختلف عنها فى الحالة السائلة أو الغازية ، ولكن يعبر عن تركيب كل صنف من أصناف الحمض الثلاثة بحمض الخليك CH_3COOH ؛ أى إنه نظام وحيد المكون .

فإذا أخذنا فى الاعتبار نظاماً ممثلا بالاتزان التالى :

$$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g) \quad .... (2)$$

ففى هذا النظام توجد ثلاثة أصناف ، وهى : كربونات الكالسيوم الصلب وأكسيد الكالسيوم الصلب وثانى أكسيد الكربون الغازى . ويعتبر هذا النظام ثنائى المكون (أكسيد الكالسيوم وثانى أكسيد الكربون) ؛ حيث يمكن التعبير عن تراكيب الأصناف المختلفة لهذا النظام بالتالى :

$$CaCO_3 \; : \; CaO + CO_2$$
$$CaO \; : \; CaCO_3 + CO_2$$
$$CO_2 \; : \; CaCO_3 + CaO$$

فتراكيب الأصناف الثلاثة يمكن التعبير عنها بدرجة متساوية ، وبذا يكون أقل عدد من المركبات تعبر عن تركيب كل صنف هو 2 ، وبذا فإن النظام يكون ثنائى المكون. وبالطريقة نفسها يمكن اعتبار انحلال الكربونات أو الأكاسيد أو أى مركب مشابه نظاما ذا مكونين ، والوضع نفسه بالنسبة للأملاح المائية المتزنة ، مثل : $CuSO_4 \, . \, 5H_2O$.

$$CuSO_4 \, . \, 5H_2O(s) = CuSO_4 \, . \, 3H_2O(s) + 2H_2O(g) \quad ... (3)$$

حيث إن أبسط المكونات هى $CuSO_4$, H_2O .

درجات الطلاقة (الحرية) : Degrees of Freedom (F)

وتعرف بالمتغيرات التى يقع النظام تحت تأثيرها ، وهى عدد العوامل المتغيرة، مثل : الحرارة و الضغط والتركيز ، التى لابد من تحديدها لكى نتمكن من وصف أى نظام وصفا كاملا .

فلنأخذ على سبيل المثال نظام الماء ، ولنأخذ صنفا واحدا وليكن الصنف الغازى فى هذا النظام ؛ لكى يحدد حالة النظام بدرجة كافية ، لابد من معرفة الضغط ودرجة الحرارة ، وبذا يكون النظام له درجتا طلاقة (F = 2) ويسمى ثنائى المتغير . وعند وجود صنفين فى حالة اتزان مع بعضهما البعض ، فإنه يلزم لتحديد حالة النظام معرفة درجة الحرارة أو الضغط ، وبذا فإنه يكون للنظام حينئذ درجة طلاقة واحدة (F = 1) ويقال إنه أحادى المتغير . أما اذا كان النظام يحوى ثلاثة أصناف متزنة ، ويبدو ذلك فى نظام الماء عندما يوجد الماء الثلج والسائل وبخار الماء فى حالة اتزان ، وتسمى النقطة الممثلة الثلاثة أصناف النقطة الثلاثية ، فلا تكون للنظام درجة طلاقة آنذاك (F= 0) ، والسبب فى ذلك هو أن هذا النوع من الاتزان لابد أن يكون عند ضغط ودرجة حرارة محددين ومعروفين ، ويكون هذا النوع من الأنظمة عديم المتغير .

تطبيقات على قاعدة الصنف

أولاً النظام أحادى المكون : One Component System

فى النظام أحادى المكون تكون C= 1 ، وعليه فتبعا لقاعدة الصنف

$$F = 1 - P + 2 \quad \text{..... (4)}$$
$$= 3 - P$$

وحيث إن أقل عدد من الأصناف لأى نظام هو واحد .. فإنه تبعا المعادلة (1) يكون أقصى قيمة لدرجات الطلاقة لنظام أحادى المكون ، هو 2 كما هو واضح من العلاقة $F = 3 - 1 = 2$.

وبذلك فإنه لكى يتحدد نظام أحادى المكون ، يجب معرفة متغيرين ، وهما : درجة الحرارة والضغط . وفى الأنظمة أحادية المكون لا يمكن أخذ عامل التركيب فى الاعتبار ؛ لأن تركيب النظام يكون ثابتًا باستمرار.

وإذا وجد صنفان فى حالة اتزان ، فمن المعادلة (1) فإن $F = 1$ أى إنه نظام أحادى المتغير ، وأحد المتغيرين (الضغط أو الحرارة) يكفى لتحديد وضع النظام . أما إذا كانت هناك ثلاثة أصناف متزنة ، فإنه تبعا للمعادلة (1) فإن $F = 0$ ، ويقال إن النظام عديم المتغير . وعليه فإن أقصى عدد للأصناف المتواجدة مع بعضها فى نظام أحادى المكون هو 3 ، وهذه الحقائق توصلنا إليها بتطبيق قاعدة الصنف ، والتى يمكن تمثيلها بأخذ الحرارة والضغط فى الاعتبار فى الرسم البيانى .

نظام الماء : Water system

يمكن الماء أن يتواجد فى ثلاث حالات ، هى : الثلج (صلب) – الماء السائل (سائل) – بخار الماء (غاز) . وهذه الحالات الثلاثة تكون الاتزانات التالية :

– اتزان بين ثلاثة أصناف : صلب – سائل – بخار .

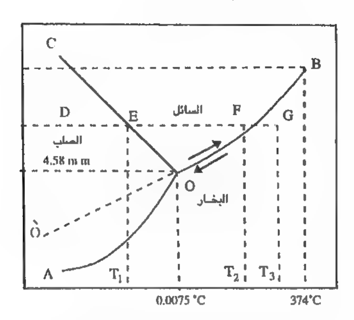
– اتزان بين صنفين : صلب – سائل ، صلب – بخار الماء ، سائل – بخار الماء .

وبتطبيق قاعدة الصنف على هذه الاتزانات ، فإنه توجد ثلاث مساحات تمثل كل منها صنفًا واحداً ، ولكل منها درجتا طلاقة ، وثلاثة خطوط ، كل خط يمثل حالة بين صنفين ، وهى أحادية المتغير (لها درجة طلاقة واحدة) ، ونقطة ثلاثية ممثلة لثلاث أصناف وهى عديمة المتغير (درجة الطلاقة = صفر) ، ويكون الرسم للاتزانات الحادثة فى نظام الماء ، كما هو موضح فى الشكل (11 - 1) .

وصف الرسم :

يحتوى الرسم على ثلاثة منحنيات OC , OB , OA ، يمثل كل منحنى حالة اتزان بين صنفين ، وبطول المنحنى فإن النظام يكون ثنائى المتغير ($F = 2$) ، وهذه المنحنيات تقسم الشكل البيانى إلى ثلاث مساحات أو ثلاث مناطق ، وهى: AOC, BOC - AOB والتى تمثل تواجد الأصناف التالية : البخار ، السائل والصلب على الترتيب . وخلال المساحات الممثلة لصنف واحد .. فإن النظام يكون ثنائى المتغير . والنقطة (0) هى النقطة الثلاثية التى تلتقى عندها المنحنيات الثلاثة، ويتواجد عندها الثلاث أصناف فى حالة

اتزان . والنظام عند هذه النقطة يكون عديم المتغير (F = 0) .



شكل (11 - 1) : رسم بيانى يوضح الاتزانات فى نظام الماء .

تشتمل دراسة مخطط الاتزان على شرح المنحنيات والمساحات التى بينها والنقاط ، ويتم هذا على النحو التالى :

(1) المنحنى OA :

هذا المنحنى يفصل بين منطقتى الصلب والبخار ، ويسمى منحنى الضغط البخارى أو منحنى التسامى للثلج ؛ لأنه يعطى قيم الضغط البخارى للثلج الموجود فى حالة اتزان مع بخار الماء ، عند مختلف درجات الحرارة . والمنحنى يبدأ من النقطة (0) وهى نقطة التجمد للماء ويمتد إلى أن يصل إلى درجة الصفر المطلق (273°c -). وكما هو واضح من الشكل ، توجد درجة حرارة واحدة مقابل الضغط والعكس صحيح، وعندها يكون الصنفان فى حالة اتزان . وبذا تكون درجات الطلاقة = 1 ؛ أى إن النظام أحادى المتغير ، وذلك عند تطبيق قاعدة الصنف :

$$F = C - P + 2 \qquad ...... (5)$$

$$F = 1 - 2 + 2 = 1 \qquad ...... (6)$$

(2) المنحنى OB :

هذا المنحنى يفصل بين منطقتى السائل والبخار ، ويسمى منحنى الضغط البخارى أو منخفض التبخير لسائل الماء المتزن مع بخاره عند مختلف درجات الحرارة . وهذا المنحنى يبدأ أيضاً من (0) ويمتد

حتى درجة الحرارة الحرجة (الدرجة التي فوقها لا يمكن أن يتواجد السائل) ، وهذه الدرجة الحرجة هى 374°c والضغط المقابل لها هو 220 جو .

ويتضح كذلك أنه يوجد لكل درجة حرارة ضغط واحد فقط والعكس صحيح ، وعلى ذلك فإن درجات الطلاقة = 1 .

(3) المنحنى OC :

هذا المنحنى يفصل بين منطقة الصلب ومنطقة السائل ، ويسمى منحنى نقطة التجمد أو منحنى انصهار الثلج ؛ لأنه يوضح كيفية تغير درجة تجمد الماء أو درجة انصهار الثلج مع الضغط ، بطريقة تبين أن الصنفين (الصلب والسائل) في حالة اتزان. وهذا المنحنى يبدأ من النقطة (0) ويمتد حتى القيم العالية للضغط . وفى هذه الحالة ، فإن عدد درجات الطلاقة = 1 ؛ أى لا توجد إلا درجة حرارة واحدة مقابلة لقيمة واحدة للضغط والعكس صحيح . وعلى طول الخط OC يوجد كل من الصلب والسائل فى حالة اتزان مع بعضهما البعض . ويتضح من الشكل البيانى أن المنحنى OC يميل ناحية اليسار ؛ أى ناحية محور الضغط ، وهذا يدل على أن نقطة انصهار الثلج تقل بزيادة الضغط ، أو أن الثلج ينصهر بنقصان فى الحجم ، وهذا يتماشى مع قاعدة لوتشاتيليه .

(4) المنحنى غير المستقر 0̄0 :

إذا تم تبريد الماء بعناية دقيقة وبدرجة كبيرة (فوق تبريد) عند درجة حرارة أقل من النقطة (0) ، فإن المنحنى 0̄0 سوف يظهر وهو امتداد طبيعى للمنحنى BO (فوق التبريد معناه تبريد السائل لدرجة أقل من نقطة تجمده دون انفصال الصنف الصلب) . والأصناف على جانبى الخط 0̄0 هى الماء السائل فوق مبرد والبخار ، وهما موجودان فى حالة اتزان غير مستقر ؛ لذلك فإن المنحنى موضح بنقاط . والسائل فوق المبرد هو سائل غير مستقر عند هذه الدرجة من الحرارة بالنسبة للثلج .

وعليه .. فإنه إذا تم إحداث أى خلل فى الاتزان القائم ، عن طريق إضافة قطعة صغيرة من الثلج ، فإن الماء السائل فوق مبرد هذا يتحول، وفى الحال إلى ثلج (حالة استقرار). ومن الملاحظ أن المنحنى 0̄0 يقع أعلى المنحنى OA، والذى يعنى أن الضغط البخارى لسائل الماء فوق مبرد أعلى من الضغط البخارى للثلج. وبتطبيق قاعدة الصنف، يكون عدد درجات الحرية خلال هذه المنحنى غير المستقر= 1 .

(5) المناطق :

ينقسم الشكل البيانى السابق إلى ثلاث مناطق محدودة ، وهى على التوالى: BOC , AOB , AOC، وهى توضح مناطق الثلج والبخار والسائل ، وفى كل منطقة من هذه المناطق فإن النظام يكون ثنائى التغير ، وهذا يعنى أنه لتحديد أى نقطة داخل هذه المساحات .. فلا بد من معرفة كل من درجة الحرارة والضغط . وهذا يتضح من تطبيق قاعدة الصنف .

$$F = C - P + 2 \quad \text{.... (7)}$$
$$= 1 - 1 + 2 = 2$$

(6) النقطة (O) :

يتضح من الشكل البيانى أن الثلاثة منحنيات OA , OB , OC كلها تتلاقى فى نقطة واحدة وهى نقطة (O) وتسمى بالنقطة الثلاثية ، وهى النقطة التى يتواجد عندها كل من الثلج والماء السائل والبخار فى حالة اتزان ، ويكون ذلك عند درجة حرارة 0.0075° م ، وضغط قدره 4.58 ملم زئبق . ويتضح أن الأصناف الثلاثة تكون فى حالة اتزان ، عند ظروف ثابتة من درجة الحرارة والضغط .

وإذا حدث تغير طفيف فى أحد هذين العاملين ، فإن الاتزان بين الأصناف الثلاثة يختل .

وعليه .. فإن النظام الممثل بهذه النقطة (O) عديم المتغير ، وتكون درجة الطلاقة= صفر وذلك تماشيا مع قاعدة الصنف : ففى هذه الحالة فإن P = 3 .

وبذا فإن (8)....... $\therefore F = 1 - 3 + 2 = 0$

ويمكن إجمال الخصائص العامة لنظام الماء المتزن فى الجدول رقم (11 - 1) .

جدول رقم (11 - 1) : الخصائص العامة لنظام الماء المتزن .

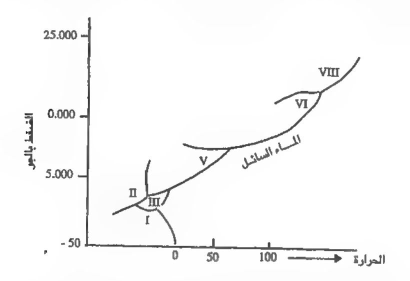
المنحنى / المنطقة/ النقطة		الاسم	الأصناف المتزن	عدد درجات الطلاقة
المنحنى	OA	منحنى الضغط البخارى أو منحنى التسامي للثلج	صلب – بخار	1
المنحنى	OB	منحنى التبخير لسائل الماء	سائل – بخار	1
المنحنى	OC	منحنى الإسالة	صلب – سائل	1
المنحنى	OO	منحنى التبخير لسائل الماء غير المستقر	سائل – بخار	1
المنطقة	AOO	——	الصلب	2
المنطقة	AOB	——	البخار	2
المنطقة	BOC	——	السائل	2
النقطة	(O)	النقطة الثلاثية	صلب – سائل – بخار	0

تأثير عوامل الضغط والحرارة على النظام المتزن :

إذا أردنا فهم سلوك النظام المتزن عند حدوث تغير فى أحد العوامل التى يخضع لها النظام ، فلنفرض مثلاً أننا نريد معرفة سلوك النظام عند تسخين صنف الثلج عند ضغط ثابت قدره 1 جو ، وعند درجة حرارة تقل عن T_1 وممثلة بالنقطة D فى الشكل (11 - 1) وحتى درجة الحرارة T_3 الممثلة بالنقطة

G ؛ فعند رفع درجة الحرارة ببطء تحت ضغط ثابت .. فإن النظام سيمر عبر الخط DE . وعند الوصول إلى نقطة E ، يبدأ الثلج فى الانصهار ، وتبقى درجة الحرارة ثابتة إلى تمام انصهار الثلج كاملاً . وخلال عملية الانصهار فإن النظام يكون ثنائى التغير ؛ لأنه يحتوى على صنفين (صلب وسائل) فى حالة اتزان . وعند تمام الانصهار ؛ أى رفع درجة الحرارة سيمكن النظام من المرور عبر الخط EF فى منطقة السائل بين النقطة F , E والتغير الحادث هو مجرد رفع درجة حرارة السائل . وعند الوصول إلى نقطة F سيبدأ السائل فى الغليان ، وستبقى درجة الحرارة ثابتة إلى تمام عملية التبخير . وعندما يتحول السائل إلى بخار ، فإن النظام سيمر عبر الخط FG مع الزيادة فى درجة الحرارة فى منطقة البخار . وزيادة درجة الحرارة سيؤدى إلى زيادة حرارة البخار إلى أن نصل الى نقطة G . وبالطريقة نفسها ، يمكن تتبع التغيرات فى الاتزان المصاحبة للتغير فى عامل الضغط عند ثبوت درجة الحرارة أو بتغير كل من الضغط ودرجة الحرارة . وإذا درس نظام الماء عند ضغوط عالية .. فإنه يمكن الحصول على عديد من الأشكال للثلج الناتج ، بجانب الثلج العادى . وتختلف الأشكال المتكونة عن الشكل العادى فى الكثافة والتركيب البللورى والخواص الفيزيائية الأخرى .

وتتضح منحنيات الاتزان للنظام عند ظروف من الضغط العالى من الشكل (11 - 2) فنجد أن الثلج (I) هو الثلج العادى ، والثلج VII , VI , V , III , II تمثل الأشكال المختلفة ، والتى تعتبر ثابتة عند ضغوط عالية جدا ؛ أما الشكل IV فهو الشكل غير المستقر . توجد فى هذا الشكل ست نقاط ثلاثية .



شكل (11 - 2) : نظام الماء عند ضغوط عالية .

ويتضح أنه عند ضغوط عالية ، ترتفع درجة انصهار الثلج ، فيمكن للثلج أن ينصهر عند 100° م ، وذلك عند ضغط 25000 ضغط جوى ، ويمكن أن تصل درجة انصهار الثلج إلى 190° م ، إذا ارتفع الضغط الجوى إلى 40.000 ضغط جوى .

نظام الكبريت : Sulphur System .

يوجد الكبريت فى شكلين بللورين تأصليين ، هما : الشكل المعينى S_R والشكل المنشورى S_M ، وعند درجات الحرارة المعتادة والضغط العادى يكون الكبريت المعينى هو النوع المستقر ، وعند تسخينه ببطء يتحول الكبريت المعينى إلى الكبريت المنشورى ، عند درجة حرارة 95.6°C ؛ أى إنه عند درجات حرارة أعلى من 95.6°C يكون الكبريت المنشورى هو النوع المستقر إلى أن نصل إلى درجة 119°C ، وهى درجة انصهار الكبريت المنشورى ، وإذا برد الكبريت المنشورى .. فإنه يتحول عند درجة 95.6°C إلى النوع المعينى ، وعليه فإنه عند درجة 95.6° يتواجد صنفا الكبريت المعينى والمنشورى فى حالة اتزان مع بعضهما البعض ، وتعتبر درجة الحرارة 95.6°C م هى درجة تحول الكبريت :

$$\text{Rhombic sulphur} \xrightarrow{95.6^{\circ}C} \text{Monoclinic sulphur} \qquad ..... (9)$$

المعينى   المنشورى

بالإضافة إلى هاتين الصورتين التأصليتين لنظام الكبريت ، يوجد أيضا الكبريت السائل وبخار الكبريت ، ويكون عدد الأصناف الكلية لنظام الكبريت هو أربعة أصناف .

وتوجد الاتزانات التالية فى نظام الكبريت :

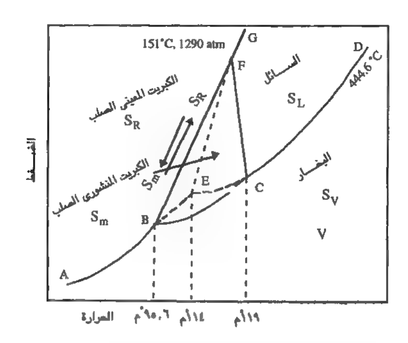
اتزان بين صنفين	اتزان بين ثلاثة أصناف
1 - S_R - S_V	1 - S_R - S_L - S_V
2 - S_R - S_L	2 - S_R - S_M - S_V
3 - S_R - S_M	3 - S_R - S_M - S_L
4 - S_M - S_V	4 - S_M - S_L - S_V
5 - S_M - S_L	
6 - S_L - S_V	

اتزان بين أربعة أصناف

S_R - S_M - S_V - S_L

عند تطبيق قاعدة الصنف على الاتزان بين أربعة أصناف، نجد أن $F = -1$، وهذا لا يمكن حدوثه ، وعليه .. فإنه فى الأنظمة أحادية المكون لا يمكن أن يوجد اتزان بين أربعة أصناف . ولكن يمكن أن يوجد اتزان بين ثلاثة أصناف فأقل ، وعليه فإن ظروف الاتزان هنا تماثل ما وجد فى حالة نظام الماء .

والشكل البيانى للعلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة لنظام الكبريت موضح فى الشكل (3 - 11) .



شكل (11 - 3) : الشكل البيانى لاتزان نظام الكبريت .

ويشتمل الشكل البيانى على (6) منحنيات ، هى : على الترتيب :

(FG , CF , BF , CD , BC , AB)

كما يحتوى الرسم أيضا على أربع مناطق ، هى (BCF , ABFG , DCFG , ABCD) ، ويحتوى أيضا على ثلاث نقاط ، هى F , C , B .

(1) المنحنى AB :

هو منحنى التسامى للكبريت المعينى S_R ويعطى الضغط البخارى للكبريت المعينى عند مختلف درجات الحرارة . وعلى طول الخط AB يوجد صنفان فى وضع اتزان ، هما : الكبريت المعينى والبخار ، والنظام على طول الخط AB تكون له درجة طلاقة واحدة .

(2) المنحنى BC :

هو منحنى التسامى للكبريت المنشورى S_M ، ويعطى الضغط البخارى لهذا النوع من الكبريت عند مختلف درجات الحرارة ، والصنفان المتواجدان فى حالة اتزان على طول هذا الخط BC هما S_M , S_V .

(3) المنحنى CD :

هو منحنى الضغط البخارى للكبريت السائل ، ويعطى الضغط البخارى عند مختلف درجات الحرارة .

وهذا المنحنى ثابت إلى نقطة غليان الكبريت وهى 444.6°م. والصنفان المتواجدان فى حالة اتزان على طول الخط، هما: سائل الكبريت وبخاره، والنظام حينئذ له درجة طلاقة واحدة .

(4) المنحنى BF :

ويوضح تأثير الضغط على نقطة التحول ، ويسمى أحيانا منحنى التحول ، والصنفان المتوازنان على طول هذا الخط ، هما : صنفا الكبريت التأصليان الكبريت المعينى والمنشورى ، والنظام له درجة طلاقة واحدة .

(5) المنحنى CF :

وهو يمثل تغير درجة انصهار الكبريت المنشورى مع الضغط ، ويسمى منحنى الانصهار للكبريت المنشورى والاتزان الحادث على طول الخط هو بين الكبريت المنشورى وسائل الكبريت ، ويمثل بالعلاقة S_L ، S_M . ويتضح من الرسم البيانى أن المنحنيين BF ، CF يميلان ناحية اليمين ، دليلاً على زيادة كل من نقطة التحول للكبريت المعينى ونقطة انصهار الكبريت المنشورى بزيادة الضغط . وعلى ضوء قاعدة لوتشاتيليه .. فإن تحول الكبريت المعينى إلى المنشورى يكون مصحوباً بزيادة كبيرة فى الحجم ، بينما يصاحب تحول الكبريت المنشورى إلى سائل الكبريت زيادة طفيفة فى الحجم تقل عن الزيادة المفاجئة لعملية التحول الأولى ، وبذا .. فإن ميل المنحنى BF أكبر من ميل المنحنى CF ، ويلتقى المنحنيان عن النقطة F ، وتعتبر نقطة ثلاثية .

(6) المنحنى FG :

هذا المنحنى يسمى منحنى نقطة الانصهار ، أو منحنى الإسالة للكبريت المعينى، ويوضح التغير فى نقطة انصهار الكبريت المعينى مع الضغط ، والصنفان المتزنان على جانبى الخط FG ، هما : الكبريت المعينى وسائل الكبريت ، والنظام هنا ذو درجة طلاقة واحدة .

المناطــق :

وهى مناطق تواجد بخار الكبريت والكبريت المعينى وسائل الكبريت والكبريت المنشورى على التتابع ، ومن الواضح أنها تنفصل عن بعضها البعض بحدود واضحة . كل صنف منها يوجد مستقراً فى هذه المساحة ، وفى كل مساحة منها تكون النظام درجتا طلاقة ، ويتضح ذلك على ضوء قاعدة الصنف - $F = 1$ $1 + 2 = 2$. وعليه فإنه لتحديد أى نقطة داخل إحدى هذه المناطق ، يستلزم الأمر معرفة متغيرين (هما : الضغط والحرارة) .

النقاط الثلاثية :

توجد ثلاث نقاط فى هذا الشكل ، تسمى بالنقاط الثلاثية :

(1) النقطة B :

هذه النقطة تمثل حرارة التحول 95.6°C ، وهي الدرجة التي عندها يتم تحول الكبريت المعيني إلى الكبريت المنشوري . وعند هذه النقطة توجد ثلاثة أصناف متزنة مع بعضها البعض ، وهي : الكبريت المعيني ، والكبريت المنشوري ، وبخار الكبريت .

(2) النقطة C :

هذه النقطة تمثل انصهار الكبريت المنشوري وهي 119°C، ويتقاطع المنحنيان CD , BC عند هذه النقطة . والأصناف الثلاثة المتزنة عند هذه النقطة ، هي: الكبريت المنشوري وسائل الكبريت وبخار الكبريت .

(3) النقطة F :

هذه النقطة تمثل درجة حرارة 151°C وضغط 1290 جو ، ويمكن الحصول عليها من تقاطع المنحنيين CF , BF ، وتمثل الاتزان التالي :

$$S_R - S_M - S_L$$

وحيث إن النقاط الثلاثة تمثل حالة تواجد ثلاث أصناف في حالة اتزان مع بعضها ؛ لذا فإن :

$$F = 1 - 3 + 2 = 0$$

وعليه فإنه عند أي نقطة من النقاط الثلاث يكون النظام عديم المتغير ؛ أي إن $F = 0$.

الاتزانات غير المستقرة :

بجانب الاتزانات المستقرة السابق دراستها ، يوجد عدد من الاتزانات غير المستقرة والممثلة على الرسم بخطوط متقطعة ؛ فمثلاً إذا سخن الكبريت المعيني بسرعة (فوق مسخن) ، فإنه يعبر نقطة التحول B على طول الخط BE دون تغير ، وعند النقطة E ينصهر إلى سائل الكبريت (درجة الانصهار عندها = 114°C) وعلى ذلك فإن المنحنى BE ، وهو امتداد طبيعي للمنحنى AB ، يمثل حالة اتزان غير مستقرة ذات درجة طلاقة واحدة .

وكذلك الخط CE ،والذي نحصل عليه بتبريد سائل الكبريت إلى درجة عالية (سائل فوق مبرد) ، ويعتبر امتداداً للمنحنى DC ، فإنه يمثل أيضا حالة اتزان غير مستقرة ذات درجة طلاقة واحدة بين كل من سائل الكبريت وبخار الكبريت ، وحيث إن المنحنيين غير المستقرين BE , CE يتقاطعان في النقطة E ؛ فإن النقطة E تمثل نقطة ثلاثية غير مستقرة ، وليس لها درجة طلاقة ، وهي تمثل حالة اتزان بين ثلاثة أصناف، هي كالتالي :

$$S_R \rightleftharpoons S_L \rightleftharpoons S_V$$

ويمثل المنحنى EF منحنى نقطة انصهار الكبريت المعيني غير المستقر ، وتوضح تغير نقطة انصهار الكبريت المعيني غير المستقر مع الضغط ، وهذا المنحنى هو امتداد للخط المستقر GF إلى حدود غير

مستقرة . والصنفان المتواجدان فى حالة اتزان غير مستقرة مع بعضهما على طول الخط ، هما : الكبريت المعينى وسائل الكبريت.

أمثلة لأنظمة أخري أحادية المكون :

من الأنظمة الأحادية المكون المعروفة بجانب هذين النظامين اللذين تمت دراستهما تفصيليا ، توجد أمثلة مهمة أخرى ، ومنها : نظام الفوسفور ، ونظام الكربون ، وثانى أكسيد الكربون ، والبنزوفينون ، ونظام الهيليوم . وهذه الأنظمة يمكن دراستها بالطريقة نفسها ، التى اتبعناها فى دراسة نظامى الماء والكبريت ، ولكن يختلف نظام الهيليوم فى أنه يتميز بوجود طورين مختلفين للهيليوم السائل ، وهما : سائل الهيليوم (1) وسائل الهيليوم ، (2) ولا توجد نقطة ثلاثية تمثل اتزاناً بين الأصناف الثلاثة (صلب – سائل – بخار) .

ثانياً : أنظمة ثنائية المكون

TWO COMPONENT SYSTEM

مقدمة :

للأنظمة ثنائية المكون ، تكون $C = 2$ ، وبتطبيق قاعدة الصنف نجد أن :

$$F = 2 + P + 2$$
$$= 4 - P$$

وحيث إن الحد الأدنى لعدد الأصناف لأى نظام متزن ، هو الواحد ، فمن هذه القاعدة نجد أن أقصى عدد لدرجات الطلاقة للأنظمة ثنائية المكون هو $F = 4 - 1 = 3$؛ لذا فإنه لتحديد نظام ثنائى المكون بطريقة سليمة ، يلزم الأمر معرفة ثلاثة متغيرات ، وهى: الضغط والحرارة والتركيز .

ولتمثيل هذه العلاقة بطريقة بيانية ، يتطلب الأمر رسماً بيانياً ثلاثى الأبعاد ، حيث توجد ثلاثة محاور (ممثلة الضغط والحرارة والتركيز) ، بينها زوايا قوائم . وهذا يجعل من الضرورى اللجوء إلى نموذج فراغى، لا يمكن إيضاحه على الورقة العادية. وللتغلب على هذه الصعوبة .. فإنه يمكن تثبيت أحد هذه المتغيرات الثلاثة ، ويمكن حينئذ رسم علاقة بين متغيرين فقط ، وهذا يكفى لإعطاء فكرة عن ظروف الاتزان بطريقة بيانية للأنظمة ثنائية المكون .

الاتزانات المختلفة والممكنة للأنظمة ثنائية المكون :

(1) اتزان بين صلب وسائل .

(2) اتزان بين صلب وغاز .

(3) اتزان بين سائل وسائل .

(4) اتزان بين غاز وسائل .

وسوف تتركز دراستنا هنا على الاتزانات الواقعة بين صلب وسائل فقط والأنظمة من هذا النوع تسمى الأنظمة المكثفة . وحيث إن عامل الضغط محدود التأثير فى مثل هذه الأنظمة (نظراً لغياب الصنف الغازى) .. فإن الأمر يتطلب إجراء الدراسات عند ضغط جوى ثابت ، وهذا سوف ينقص درجات الطلاقة للنظام إلى درجة واحدة ، وبذلك تصير قاعدة الصنف المطبقة على مثل هذه الحالات :

$$F = C - P + 1$$

وتسمى هذه قاعدة الصنف المختزلة أو المختصرة ، وعندها عندما يكون هناك متغيران فقط هما الحرارة والتركيز لأحد المحتويات المكونة للنظام ؛ فإن الاتزان من النوع صلب – سائل يمكن تمثيله بعلاقة بيانية تربط بين الحرارة والتركيب .

تحديد حالات الاتزان بين صنفى الصلب والسائل (تحليل حرارى) :

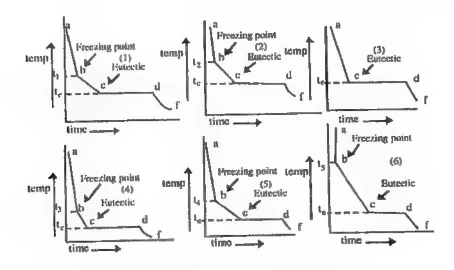
أمكن تحديد شكل منحنيات نقطة التجمد لأى نظام ؛ خاصة إذا كان متضمناً معادن بطريقة عملية

التحليل الحرارى ، وهذه الطريقة تتضمن دراسة منحنيات التبريد للنظام المحتوى على نسب مختلفة للمكونات فى أثناء عملية التصلب . ومن هذه المنحنيات يمكن الحصول على نقطة التجمد للخليط ، وأيضا درجة الحرارة اليوتكتية للنظام ، ودرجات الحرارة التى يتم عندها مختلف التحويلات . وإذا تم تفسير وشرح المنحنيات ورسم الشكل البيانى بطريقة صحيحة ، أمكن فهم الخطوات التجريبية للعملية.

ولنأخذ فى الاعتبار نظاماً مكوناً من A , B ، يكون مجموعة من مخاليط محتوية على كميات ، تتراوح فى تركيبها على 100% A و 100% B ، ويسخن كل مخلوط من هذه المخاليط إلى درجة حرارة عالية حتى تمام الانصهار والتحول إلى سائل متجانس. ويسمح لهذا السائل المتجانس بالتبريد حتى تمام التجمد وتؤخذ قراءات درجات الحرارة والزمن ، ويمكن بذلك أن نحصل على ما يسمى بمنحنيات التبريد، وهى تجسد العلاقة بين درجات الحرارة والزمن، وتمثل المنحنيات الموضحة فى شكل(11-4) نسباً مختلفة للمكونين .

فى المنحنى رقم (1) يبرد السائل المتجانس على طول الخط ab ، وعند النقطة b يبدأ الصلب A فى الانفصال من المخلوط . وانفصال الصلب A يكون مصحوباً بانبعاث كمية من الحرارة مساوية فى المقدار لحرارة الانصهار ، إلا أنها مختلفة مع حرارة الانصهار فى الإشارة .

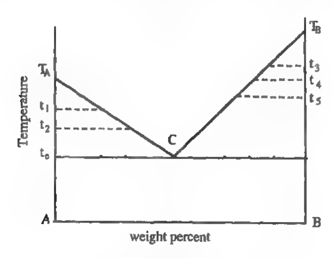
ونتيجة الحرارة المنطلقة يبطؤ معدل التبريد ، ويظهر على إثر ذلك انكسار فى المنحنى عند النقطة b . ودرجة الحرارة t_1 ، هى نقطة على منحنى السائل لهذا الخليط ويستمر التبريد من b إلى c . ولكن بمعدل أبطأ من سابقه ، وعند c نحصل على النقطة الأيوتكتية طالما استمرت درجة الحرارة ثابتة ، وذلك بطول المستقيم الأفقى cd إلى أن يتم التصلب كاملاً عند d ، ويدل الجزء الأفقى cd من ذلك المنحنى على وجود ثلاثة أصناف متزنة ، ويسمى الجزء الأيوتكتى . وعند تمام التصلد .. فإن عملية التبريد للصلب تتم ، وبسرعة على طول الخط df .



شكل (11 - 4) : منحنيات التبريد .

المنحنى رقم (2) هو لمخلوط سائل غنى إلى حد ما فى المركبة B ، ويتم شرح هذا المنحنى بطريقة مشابهة للسابقة وتوجد t_2 على منحنى سائل ، وإذا كان المخلوط السائل يشبه فى تركيبه التركيب عند النقطة اليوتكتية .. فإن هذا يؤدى إلى غياب المنطقة bc ، ويعانى منحنى التبريد انكساراً فقط عند الوصول إلى درجة الحرارة اليوتكتية ، كما هو موضح فى الشكل (11 - 5) . وبالمثل تكون منحنيات التبريد (4) ، (5) ، (6) تمثل منحنيات تبريد لمخاليط غنية فى المركبة B حيث ، t_3 ، t_4 ، t_5 هى نقاط على منحنى السيولة .

ومن منحنيات التبريد السابقة ، يمكن رسم منحنيات الاتزان الصنفى ، وتؤخذ درجات الحرارة t_1 ، t_2 ، t_3 ، t_4 ، t_5 ، t_e من منحنيات التبريد لمختلف النسب، وتنقل إلى الشكل البيانى الذى يربط بين التركيب ودرجة الحرارة للمركبتين A , B . ولاستكمال الرسم البيانى ، فإنه يجب معرفة نقاط التجمد أو نقاط الانصهار للمركبتين A , B النقيتين متمثلة فى درجتى الحرارة t_A ، t_B ، والتى تعين من منحنيات التبريد لكل من A , B ؛ حيث إن السائل النقى سيتجمد عند درجة حرارة ثابتة . وفى منحنى الاتزان المبين، يتقاطع المنحنيان عند النقطة (C) ، وهذه تمثل التركيب اليوتكتى النظام.



شكل (11 - 5) : منحنيات الاتزان النظام A - B .

تقسيم اتزانات ذات مكونين بين صلب وسائل :

تقسم هذه الاتزانات إلى ثلاثة أقسام كبيرة ، اعتماداً على درجة امتزاج صنفى السائل ، وهذه الأقسام يعاد تقسيمها إلى فصائل تبعاً لطبيعة أصناف الصلب المتبلرة من المحلول .

وهذه الأقسام هى :

القسم الأول : يمتزج فيه المكونان امتزاجًا تامًا فى الحالة السائلة .

ويحتوى هذا القسم على ثلاث فصائل :

(1) تكون المكونات النقية مخلوطاً عند التصلب يسمى اليوتكتى .

(2) تكون المركبتان مركباً ذا درجة انصهار محددة .

(3) تكون المركبتان مركباً ذا درجة انصهار غير محددة .

القسم الثانى : يمتزج المكونان امتزاجاً محدوداً فى الحالة السائلة .

الفصيلة : يتكون مخلوط متبلر من المركبتين النقيتين .

القسم الثالث : المركبتان عديمتا الامتزاج فى الحالة السائلة .

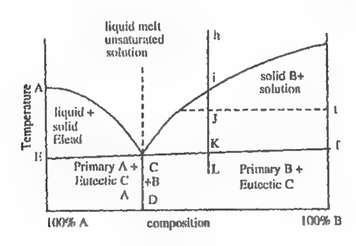
الفصيلة : تتكون بللورات من مخلوط متداخل المكونين .

الفصيلة (1) من القسم الأول : تكون مخلوطاً أيوتكتى بسيط :

ولنأخذ فى الاعتبار حالة عامة ، وهى عبارة عن نظام مكثف من مكونين B، A تامى الامتزاج فى الحالة السائلة، ومحلولها يعطى A نقية و B نقية كأوساط صلبة .

ويوضح الشكل (11 - 6) منحنيات (درجة الحرارة – التركيب) لهذا النظام ، وفيه تمثل النقطتان B ، A درجتى انصهار أو تجمد ، المكونة A النقية ، والمكونة B النقية . وإضافة كميات متزايدة من المركبة B إلى A تخفض نقطة تجمد المركبة A على طول الخط AC ، وبالمثل تنخفض نقطة تجمد المركبة B خلال الخط BC ، بإضافة كميات متزايدة من A .

المنحنى AC هو منحنى نقطة التجمد للمركبة A ، ويمثل تركيب المحاليل المشبعة بالمركبة A عند درجات حرارة بين AC , A ، ونرى أن الوسطين المتزنين على طول هذا الخط ، هما : صلب A ومحلول من B فى A ، وبالمثل يكون المنحنى BC وهو منحنى نقطة التجمد للمركبة B ، ويمثل تركيب المحلول المشبع بالمركبة B عند درجات حرارة تقع بين BC , B . وعلى طول هذا الخط .. فإن الصلب B يكون فى حالة اتزان مع محلول من A فى B .



شكل (11 -6) : نظام أيوتكتى بسيط .

وهذان المنحنيان يمثلان حالة اتزان بين صنفين ، ويكونان ذوى درجة طلاقة واحدة ، عند تطبيق قاعد الصنف المختزلة

$$F = C - P + 1$$
$$= 2 - 2 + 1 = 1$$

حيث إن جميع القياسات تتم عند الضغط الجوى المعتاد .

ويتقاطع المنحنيان عند النقطة C ، وعندها يكون الصلب A والصلب B في حالة اتزان مع صنف سائل ، وبما أنه توجد ثلاثة أصناف متزنة مع بعضها عند هذه النقطة .. فإنه بتطبيق قاعدة الصنف المختزلة تكون :

$$F = C - P + 1$$
$$= 2 - 3 + 1 = 0$$

وبذا فإنه عند هذه النقطة تبقى كل من درجة الحرارة وتركيب المحلول ثابتتين ، طالما أن الأصناف الثلاثة متزنة . ويؤدى تغير أحد العاملين إلى إضعاف أحد الصنفين .

وكما هو واضح من الشكل السابق ، فإن النقطة C تمثل أقل درجة حرارة ، يتواجد عندها المخلوط السائل ، ويتم التصلب تماماً لهذا النظام عند درجات حرارة أقل .

وتسمى النقطة C نقطة اليوتكتى ، وتسمى درجة الحرارة المقابلة لها درجة حرارة اليوتكتى ، والتركيب المقابل لها التركيب اليوتكتى . المنطقة فوق الخطين BC , AC هي منطقة تواجد المحلول غير المشبع أو الخليط المنصهر ، ويتواجد المكونان على صورة محلول متجانس في الصورة السائلة . وبذا يكون هناك صنف واحد ، ويكون النظام حينئذ ثنائي المتغير ؛ فإذا كان المطلوب وصف أى نقطة داخل هذه المنطقة .. فلا بد من معرفة كل من درجة الحرارة والتركيب .

ومن دراسة منحنيات الاتزان ، يمكن تتبع سلوك أى نظام عند التسخين أو التبريد ، ولنأخذ مثلا النقطة h حيث تمثل مخلوط تركيبه هو h . وعندها يكون النظام في الصورة السائلة . بالتبريد تنخفض درجة حرارة السائل إلى أن تصل الى النقطة i على منحنى نقطة التجمد BC ، وعندها يبدأ الصلب B في الانفصال ، ويكون المحلول المشبع غنيًا في الصلب B ، بزيادة التبريد تستمر B في الانفصال ، ويتحرك تركيب السائل على طول المنحنى ic . لمعرفة التركيب عند أى درجة حرارة t حيث الصلب B في حالة اتزان مع المحلول المشبع ذى التركيب m يمكن تطبيق قاعدة الكبد، ومنها نحصل على النسبة jm / jt ، وهي تمثل نسبة الصلب B إلى المخلوط السائل، وباستمرار التبريد حتى الوصول إلى درجة حرارة اليوتكتى نصل إلى نقطة K ، وعندها يبدأ الصلب A في الانفصال إلى جانب الصلب B ، وتبقى درجة الحرارة ثابتة إلى أن يتم تصلب كل السائل . وبتمام التصلب فإن أى خفض في درجة الحرارة يؤدى إلى انخفاض درجة حرارة الخليط الصلب على طول الخط KI . إذا تمت هذه العملية بطريقة عكسية حيث الصلب الممثل بالنقطة (I) حتى تمام الإسالة عند i ، فإن التغيرات الناتجة تتم بطريقة عكسية والخط ثابت التركيب hijkl يسمى أيزوبليت. وبالطريقة نفسها يمكن تفسير سلوك النظام على الناحية اليسرى من الشكل البياني .

وإذا اعتبرنا حالة خاصة ممثلة بالنقطة (C) حيث تشبه المخلوط إلى حد كبير تركيب اليوتكتى . وفى هذه الحالة يتم فقط خفض درجة حرارة السائل إلى أن نصل إلى النقطة (C) حيث درجة حرارة اليوتكتى، وعندها يبدأ كل من الصلب A , B فى الانفصال بطريقة تلقائية ، وتبقى درجة الحرارة ثابتة إلى أن يتم تصلب السائل.

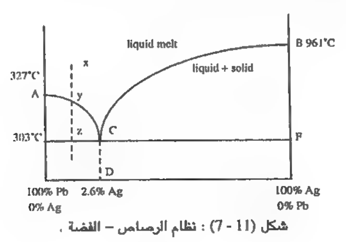
وبالفحص الميكروسكوبى للمخلوط اليوتكتى ، يتضح أنه يحتوى على بللورات دقيقة من A ، B . ويعتبر اليوتكتى مخلوطاً وليس مركبًا . فعلى الناحية اليسرى من الخط CD توجد بللورات كبيرة نسبيا من A ومخلوط متداخل من بللورات أدق من A , B ، والتى تتبلور بتركيب محدد مقابل للنقطة C . البللورات الكبيرة تسمى بللورات أولية (ابتدائية) ، وعلى الناحية اليمنى يكون الصلب B فى صورة بللورات ابتدائية .

منحنيات التصلب والسيولة :

منحنيات السيولة هى عبارة عن منحنيات ، تربط بين درجة الحرارة والتركيب لأوساط سائلة ، ويعطى تركيب الصلب الموجود فى حالة اتزان مع الوسط السائل ، يسمى حينئذ منحنى نقطة التجمد ويقابل بداية التجمد ؛ وتعد منحنيات AC , BC منحنيات سيولة .

أما منحنى التصلب ، فهو يدل على تركيب الوسط الصلب ، ويمثل منحنى (التركيب - درجة الحرارة) للمخلوط الصلب ، وهو يمثل نهاية التجمد بالتبريد أو بداية الانصهار ، وذلك بتسخين النظام . وفى الشكل البيانى يمثل الخط الأفقى منحنيات التصلب، وهى: الخط ECF، وكذا الخطوط الرأسية FB, E.

والمثال التطبيقى المهم لهذا النوع من الأنظمة هو نظام (الرصاص - فضة) ، والشكل البيانى الممثل لهذا النظام يشبه إلى حد كبير الشكل العام السابق ، ويتضح من الشكل البيانى لنظام رصاص - فضة والمبين فى الشكل رقم (11 - 7) أن النقطة (A) (327°C) هى نقطة انصهار معدن الرصاص النقى . وأن إضافة الفضة تخفض نقطة تجمد الرصاص على طول الخط AC ، وبذا فإن AC هو منحنى نقطةالتجمد للرصاص ، والصنفين المتواجدين فى حالة اتزان على طول هذا المنحنى ، هما: صلب الرصاص ، ومحلول من الفضة فى الرصاص .



شكل (11 - 7) : نظام الرصاص - الفضة .

تمثل النقطة (B) 961°C نقطة انصهار معدن الفضة النقي ، وبالمثل فإن إضافة الرصاص تخفض نقطة تجمد الفضة على طول الخط BC ، وعليه فإن BC يمثل منحنى نقطة تجمد الفضة ، والصنفان المتواجدان على طول المنحنى BC هما صلب الفضة ومحلول من الرصاص في الفضة ، وحيث إن المنحنيين يمثل كل منهما حالة اتزان بين صنفين، فإنهما – وتبعا لقاعدة الصنف – يكونان أحادي التغير يعني(F= 1) .

والمنحنيان AC , BC يتقاطعان عند النقطة (C) وهي نقطة اليوتكتي ، وعندها يتواجد كل من صنفي الفضة والرصاص إلى جانب السائل ، في حالة اتزان مع بعضهما البعض . وبوجود ثلاثة أصناف متزنة عند النقطة اليوتكتية ، تجعلها عديمة التغير ، ودرجة حرارة اليوتكتي ، هي 303°C، وتركيبه هو 2.6% فضة و 97.4% رصاص .

طريقة باتنسن لإزالة الفضة من الرصاص :

تعتمد هذه الطريقة على منحنيات الاتزان لنظام (الرصاص – الفضة)، ونحن نعلم أن الرصاص الفضي الحديدي يحتوي على كمية قليلة من الفضة ، تصل إلى حوالي (0.1% فضة) . ومن أجل إغناء هذا الخام بمعدن الفضة .. فإنه يسخن لدرجة حرارة عالية حتى تمام الانصهار ، ثم يبرد المصهور ، وعند بداية عملية التبريد ستهبط درجة المصهور على طول الخط xy ، وعند النقطة y يبدأ انفصال الرصاص . وإذا استمر التبريد بعد ذلك ، ينحرف الاتزان على طول الخط yc ويستمر انفصال الرصاص . ويصبح المحلول الناتج غنياً بالفضة إلى أن نصل إلى نقطة C ، وسيرتفع تركيز الفضة إلى 2.6% . والرصاص الصلب المنفصل يمكن التخلص منه بالمغرفة . وعليه نجد أن الرصاص الفضي الحديدي والمحتوي على 0.1% فضة يصبح محتوياً على فضة بنسبة 2.6% .

وهناك بعض الأمثلة على الأيوتكتي البسيط موضحة في الجدول (11 - 2) .

جدول (11 - 2) : بيان بدرجات انصهار اليوتكتي لبعض العناصر والمركبات .

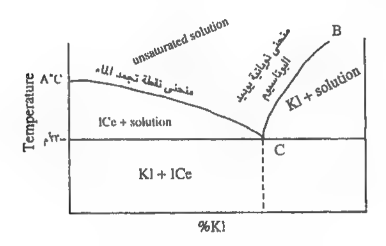
(A)	درجة الانصهار °C	(B)	درجة الانصهار °C	درجة اليوتكتي لمخلوط منها °C
الرصاص	327	انتيمون	630	246
البزموت	268	كادميوم	313	146
الومنيوم	657	سيليكون	1412	578
كلوريد الفضة	451	كلوريد البوتاسيوم	790	306
كلوريد الميثيل	- 63.5	البنزين	5.4	-79

أنظمة أيوتكتية بسيطة تشتمل على الملح والماء :

الشكل البيانى للأنظمة التى تتضمن ملحا وماء تشبه - إلى حد كبير - الأنظمة الأيوتكتية البسيطة لمعدنين أو لحمين . الفرق الوحيد هو أنه فى حالة أنظمة (الملح - الماء) أنه لا يمكن التحقق من نقطة انصهار الملح ، وهذا يرجع للحقيقة القائلة بأن نقطة انصهار الملح تكون غالباً أكبر من درجة الحرارة الحرجة للماء فى المحلول .

منحنيات الاتزان لنظام يوديد البوتاسيوم - الماء :

وكما هو واضح من الشكل (11 - 8) ، فإن هناك تشابهاً كبيراً بين هذا المنحنى والمنحنيات للأنظمة الثنائية ، التى تكون أيوتكتيك ، وذلك على الرغم من أن نقطة انصهار يوديد البوتاسيوم لا يمكن التوصل إليها على الناحية اليمنى .



شكل (11 - 8) : نظام يوديد البوتاسيوم - الماء .

(A) هى نقطة انصهار الثلج (أو نقطة تجمد الماء) ، بإضافة كميات متزايدة من يوديد البوتاسيوم ، فإن نقطة تجمد الماء ستنخفض ، ونحصل على المنحنى AC ، وهذا المنحنى هو منحنى نقطة تجمد الماء (أو منحنى انصهار الثلج) ، فعلى طول AC ينفصل الثلج من محلول يوديد البوتاسيوم ، ويكون النظام أحادى المتغير .

وبالمثل .. فإن المنحنى BC هو منحنى ذوبانية يوديد البوتاسيوم ، وهو أحادى المتغير . وعلى طول هذا المنحنى .. فإن يوديد البوتاسيوم الصلب يكون فى حالة اتزان مع المحلول . الانحدار المائل قليلاً فى هذا المنحنى ، يوضح أن ذوبانية يوديد البوتاسيوم تزيد ببطء بزيادة درجة الحرارة . ويتقاطع المنحنيين عند النقطة (C) (-23°C) ، توجد ثلاثة أصناف متزنة ، هى : (الثلج - يوديد البوتاسيوم - المحلول) ؛ وحيث إن هذه النقطة هى نقطة اليوتكتى وهو عديم المتغير، أو تسمى نقطة الكريوهيدريك للنظام فإنها

تمثل أقل درجة حرارة يتواجد عندها محلول مائي ليوديد البوتاسيوم عند الضغط الجوي المعتاد . وكل المحاليل عند تبريدها تعاني توقفاً عند هذه النقطة إلى أن يتم تصلب الصنف السائل ، وبالمثل .. فإن المخلوط الصلب، والذي يشبه في تركيبه تركيب المخلوط الأيوتكتي ينصهر بالتسخين بحدة عند هذه النقطة ، ويكون مخلوط (الملح - الماء) المنفصل عند هذه النقطة مركبًا محدداً (هيدرات الملح)، ويمكن أن يسمى الكريوهيدرات .

وبالتدقيق .. نجد أن الخواص الفيزيائية ، مثل : حرارة الذوبان والكثافة للأيوتكتي الصلب تمثل القيمة المتوسطة للخاصية . وبالفحص الميكروسكوبي للصلب الأيوتكتي ، وجد أن له تركيباً متجانساً ؛ مما يدل على أن الصلب المنفصل عند هذه النقطة هو مخلوط ، وليس مركباً .

المخاليط المبردة :

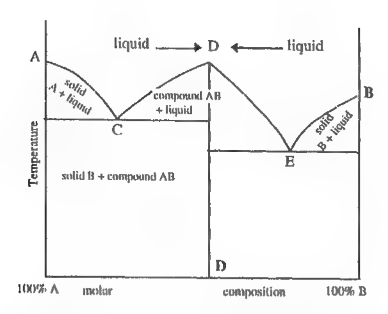
على ضوء ما سبق ، يمكن شرح وتفسير ظاهرة خفض درجة الحرارة بإضافة الملح إلى الثلج ، وذلك في ضوء الشكل البياني لنظام يوديد البوتاسيوم والماء .

فإذا فرضنا أننا أضفنا قليلاً من ملح يوديد البوتاسيوم إلى الثلج ، في وجود قليل من الماء عند درجة الصفر المئوي ؛ فعند ذوبان كمية من الملح في الماء .. فإن عدد الأصناف المتزنة تصير ثلاثة ، وهي : الملح - الثلج - المحلول . ولما كان من الممكن تواجد الثلاثة أصناف في حالة اتزان عند درجة حرارة اليوتكتي (النقطة C) ، والتي هي أقل كثيراً من نقطة انصهار الثلج ، تكون نتيجة ذلك انصهار كمية كبيرة من الثلج ، وبالتالي يذوب الملح في الماء الناتج من ذوبان الثلج ، وينحرف التركيب على طول المنحنى AC . وحيث إن كلاً من انصهار الثلج وذوبان الملح عمليتان ماصتان للحرارة ، تنخفض درجة حرارة النظام نتيجة لذلك (في حالة عدم وجود مصدر خارجي للحرارة على طول الخط AC) . ويستمر الانخفاض حتى الوصول إلى درجة حرارة اليوتكتي بفرض استمرار ذوبان الملح ، ويمكن الحصول على درجة اليوتكتي عليها أيضاً بإضافة الثلج إلى نظام الملح - المحلول (المنحنى BC) ، ودرجة حرارة اليوتكتي هي أقل درجة حرارة ، يمكن الوصول إليها لأي نظام ، وتختلف باختلاف الأنظمة .

تكوين مركب ذي درجة انصهار حقيقية :

يقال عن المركب بأن له درجة انصهار حقيقية ، إذا كانت درجة انصهاره محددة وقاطعة وثابتة ، ويتحول إلى ما يجعل تركيبه يشبه تركيب الصلب .

لنفرض أن هناك حالة عامة تكون فيها المركبتان A , B مركباً صلباً ومستقراً AB له نقطة انصهار حقيقية ، والرسم البياني لهذا النوع موضح في الشكل (11-9).



شكل (11 - 9) : تكوين مركب ذى درجة انصهار حقيقية .

فى هذا الرسم يوجد اثنان أيوتكتيك أحدهما عبارة عن A - AB – السائل (النقطة C) والآخر هو B - - AB – السـائل (النقطة E) . والنهـاية العظمى ، والممثلة بالنقطة D هى نقطة انصـهـار المركب AB . وتسمى هذه النقطة نقطة انصهار المركب المطابقة ؛ وذلك لأن كلاً من الصلب والسائل لهما التركيب نفسه عند هذه النقطة . من الملاحظ أنه عند درجة الحرارة المقابلة النقطة D ، يصبح النظام الثنائى المكون نظاماً أحادى المكون ؛ لأن كلا من صنفى الصلب والسائل يكون لهما التركيب نفسه ، وهو AB ، وبذا تكون هذه النقطة عديمة المتغير ، وذلك بتطبيق قاعدة الصنف :

$$F = 1 - 2 + 1 = 0 \qquad ..... (10)$$

ودرجة الحـرارة المقابلة D هى درجة حرارة محددة وثابتة مثل درجة انصـهار كل من المكـونين B،A ، ويتضح من ذلك أن نقطة انصهار المركب تعلو نقطة انصهار المركبتين A ، B ، ولكن ليس بصفة دائمة.

وتوجد أمثلة أخرى عديدة تقل فيها نقطة انصهار المركب ، أو تعتبر المتوسط الحسابى لقيم نقطة انصهار المركبتين النقيتين . ويجب أن يكون مفهوماً لنا أنه فى هذه الحالات فإن تبريد مصهور متمثل بأى نقطة تقع بين تركيبى الأيوتكتيك .. فإن أول صنف صلب ينفصل هو المركب ، وذلك بصفة دائمة ، ويوضح الجدول (11 - 3) بعض الأمثلة لأنظمة ثنائية المكون ، تتكون فيها مركبات صلبة .

جدول (11 - 3) : بعض الأمثلة لأنظمة ثنائية المكون تتكون فيها مركبات صلبة .

(A)	درجة الانصهار °C	(B)	درجة الانصهار °C	المركب	درجة الانصهار °C
الومنيوم	657	ماغنيسوم	650	$Al_3 Mg_4$	436
كلوريد كالسيوم	777	كلوريد بوتاسيوم	790	$CaCl_2$-KCl	754
ذهب	1064	قصدير	232	Au - Sn	425
خارصين	420	ماغنسيوم	650	Mg - Zn	590
ثنائى فينيل الأمين	528	بنزوفنيون	47.7	AB	4.02
الومنيوم	657	سيلينيوم	217	$Al_2 Se_2$	--
ذهب	1064	تيللوريوم	450	$Au Te_2$	--

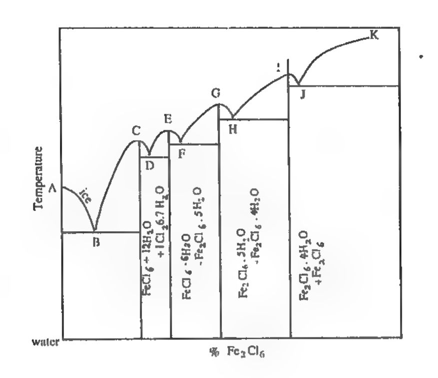
توجد أمثلة أخرى يتكون فيها أكثر من مركب بين مادتين ، وفى هذه الحالة توجد نهايات عظمى لمنحنيات الاتزان تشبه فى ذلك النهايات التى توجد فى منحنيات الاتزان السابقة ، مثل : CDE لكل مركب . هذه الأنواع تشتمل على أملاح وماء ، وتكون هيدرات عديدة ، والمثال المعروف لهذا النظام هو كلوريد الحديديك – الماء ، وفى هذا النظام توجد أربعة مركبات مستقرة (هيدرات) ذات درجة انصهار محددة واضحة ، وهى :

(i) Do-decahydrate $(Fe_2Cl_6\ 12H_2O)$.

(ii) Hepta - hydrate $(Fe_2Cl_6\ 7H_2O)$.

(iii) Pent-hydrate $(Fe_2Cl_6\ 5H_2O)$.

(iv) Tetrahydrate $(Fe_2Cl_6\ 4H_2O)$.



شكل (11-10) : نظام الماء – كلوريد الحديديك .

يمكن تقسيم منحنيات الاتزان الموضحة فى شكل (11 - 10) إلى خمسة أشكال أيوتكتية ، وفى هذا الشكل البيانى – والموضح أعلاه – نجد أن النهايات العظمى CEGI تمثل نقاط الانصهار المحددة للهيدرات المختلفة للمركب $FeCl_6$ ، أما النهايات الصغرى الممثلة بالنقاط J ، H ، F ، D ، B فهى نقاط الإيوتكتى .

تكوين مركب ذى نقطة انصهار غير متطابقة :

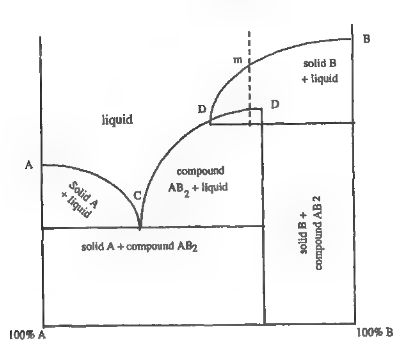
فى كثير من الأحيان ، تتكون مركبات نتيجة لاتحاد مركبتين ، وهذه المركبات تكون غير مستقرة حتى الوصول إلى نقطة انصهارها ، بل تنحل بالتسخين عند درجة حرارة أقل من درجة انصهارها ، وتعطى صنفًا صلبًا جديدًا ومحلولاً من الصلب بتركيب مختلف عن تركيب الأصناف الصلبة . وهذه المركبات يقال عنها حينئذ بأن لها نقطة انصهار غير متطابقة أو ذات نقطة بيرتيكيتيك . ودرجة الحرارة التى تنحل عندها هذه المركبات تسمى درجة الميرتيكتيك أو البيرتيكيتيك ، ويعرف التفاعل بتفاعل البيرتيكتيك ، ويمثل التفاعل الصنفى بالعلاقة .

$$X_1 \quad = \quad X_2 + \text{Solution}$$

(Compound) (New solid phase)

والصنف الصلب الجديد يكون مركباً نقياً .

لنفرض أن لدينا حالة عامة ، وفيها يتحد المكونان A ، B ليكونا المركب AB_2 ، والذى له درجة انصهار غير محددة كما هو موضح في الشكل (11 - 11) .



شكل (11 - 11) : رسم بيانى يوضح تكوين مركب ذى نقطة انصهار غير محددة .

تمثل النقطتان A , B درجتى انصهار المركبتين النقيتين A و B . AC هو منحنى الانصهار للمركبة A ، الناتجة عن إضافة كميات متزايدة من B . وعلى طول هذا المنحنى ، يكون الصلب A فى حالة اتزان مع السائل . وإلى جانب انفصال الصلب A ، يوجد نوع آخر من الصلب وهو AB_2 ؛ لذا فإن النقطة C هى نقطة اليوتكتى لهذا النظام . والثلاثة أصناف المتزنة عند هذه النقطة هى على الترتيب : صلب A ، صلب AB_2 ، المحلول . وبإضافة كميات متزايدة من B ، يمكن الحصول على المنحنى CD ، وهذا المنحنى يسمى منحنى الانصهار للمركب AB_2 . وعلى طول هذا المنحنى ، فإن الصلب AB_2 يتواجد فى حالة اتزان مع الصنف السائل ، وعند النقطة D فإن المركب AB_2 ينحل تماماً إلى الصلب B ، ومحلول تركيبه ممثلاً بالنقطة D ، كما هو واضح من المعادلة .

$$\underset{\text{compound}}{AB_2} \rightleftharpoons \underset{\text{(New solid)}}{B} + \text{Solution}$$

والنقطة D هى نقطة البريتيكتيك وهى عديمة المتغير ، وتسمى درجة الحرارة المقابلة درجة البريتيكتيك ، وهى أقل من درجة الانصهار الافتراضية المحددة D (الناتجة عن امتداد المنحنى CD على استقامته) .

وبالمثل يكون المنحنى BD هو منحنى الانصهار للمركبة B ، ونحصل عليه بإضافة كميات متزايدة من A ، وعلى طول هذا الخط يكون الصلب B فى حالة اتزان مع السائل . وعند النقطة D يتحول الصلب B

إلى نوع من الصلب هو AB_2 ، وتبقى درجة الحرارة ثابتة إلى أن يتم استهلاك كل B . وإذا بردنا سائلاً ممثلاً بالنقطة (I) لا يحدث سوى انخفاض فى درجة حرارة السائل إلى أن نصل إلى النقطة (m) على المنحنى BD ، وعند m يحدث انفصال الصلب B ، وينحرف الاتزان على طول الخط mD ، وعند النقطة D يتحول الصلب B إلى المركب الصلب AB_2 .

أمثلة على بعض الأنظمة الثنائية التى تحدث بها تفاعلات بيريتيكتية ، وهى :

بنزين – حمض البكريك (1 : 1) ، الذهب – الأنتيمون $(Au : Sb_2)$ ، كلوريد البوتاسيوم – كلوريد النحاسيك $(2KCl : CuCl_2)$ ، ألومنيوم – كالسيوم $(Al_2 : Ca)$ (له درجة انصهار مطابقة) ، Al_3Ca (له درجة انصهار غير مطابقة) ، فلوريد الكالسيوم – كلوريد الكالسيوم $(CaF_2 : CaCl_2)$ ، الماغنسيوم – ملح النيكل $(Mg_2 : Ni)$ له درجة انصهار مطابقة فى حين أن MgNi ليس له درجة انصهار مطابقة .

ومن أمثلة هيدرات الأملاح : كلوريد الصوديوم – الماء $(NaCl - 2H_2O)$ وكبريتات الصوديوم والماء $(Na_2SO_4 - 10\,H_2O)$.

أسئلة ومسائل عامة

1 – عرف ما يلى :

– الصنف .

– المكون .

– درجة الحرية أو الطلاقة المستخدمة فى الصنف لدراسة الاتزانات غير المتجانسة؟

2 – عين عدد المكونات ودرجات الطلاقة للأنظمة التالية :

أ – محلول مائى للسكر.

ب – بروم ذائب فى رابع كلوريد الكربون .

جـ – خليط من النيتروجين والهيدروجين والأمونيا.

د – $Fe\ (s) + H_2O\ (g) = FeO\ (s) + H_2\ (g)$.

3 – ناقش تطبيق قاعدة الصنف لاتزان الأصناف المختلفة للماء .

وضح بدقة الأجزاء المختلفة فى الشكل البيانى .

ما المقصود بالنقطة الثلاثية ؟

4 – ناقش تطبيق قاعدة الصنف لاتزان الأصناف فى نظام الكبريت .

5 – ناقش تطبيق قاعدة الصنف لنظام ثنائى المكون ، يحتوى على يوديد البوتاسيوم والماء .

6 – ارسم الشكل البيانى لنظام كلوريد الحديديك – الماء .

كم عدد الهيدرات المتكونة لكلوريد الحديديك ؟

7 – اذكر ما تعرفه عن قاعدة الصنف المختزلة – اشرح فى ضوء ذلك طريقة استخلاص الفضة من الرصاص .

8 – عرف ما يلى فى ضوء قاعدة الصنف للاتزانات غير المتجانسة :

أ – نقطة التحول .

ب – نقطة الانصهار المتطابقة .

جـ – نقطة الايوتكتى .

د – النظام عديم التغير .

9 – اكتب ما تعرفه عن :

أ – نظام كلوريد الصوديوم – الماء .

ب – نظام كبريتات الصوديوم – الماء .

جـ – الاتزان غير المستقر .

10 – اشرح باختصار تطبيق قاعدة الصنف لدراسة الأنظمة ثلاثية المكون .

11 – ارسم الشكل البيانى للاتزان الصنفى لمعدن الخارصين والماغنيسيوم مستخدماً البيانات التالية :

(i) نقطة انصهار الماغنيسيوم 655°C .

(ii) نقطة انصهار الخارصين 500°C .

(iii) نقطة إيوتكتى عند 350°C ، 20% مول خارصين، وأخرى عند 430°C عند 92% مول خارصين.

(iv) مركب صلب $MgZn_2$ يتكون وينصهر عند 540°C .

12 – اذكر الأصناف التى تقابلها عند تبريد مخلوط ، يحتوى على 40% مول خارصين ، و60% مول من الماغنيسوم من 650°C إلى 200°C .

13 – ارسم الشكل البيانى للاتزان الصنفى ثابت الحرارة للنظام ثلاثى المكون ، يحتوى على الماء وملحين بينهما أيون مشترك (الملحان لا يكونان مركباً) . وضح استخدام هذا الشكل لعملية تكوين البللورات .

الفصل الثانى عشر

الكيمياء الضوئية

- ◆ مقدمة
- ◆ الأهمية البيولوجية للتفاعلات الكيميائية الضوئية
- ◆ قانون لامبرت وبير والمعادلات التى تحكمها
- ◆ قانون المكافئ الكيميائى الضوئى
- ◆ منتوج أو كفاءة الكم
- ◆ الأكتينومتر الكيميائى
- ◆ الأطياف الإلكترونية
- ◆ تبديد طاقة الإثارة
- ◆ العمليات الفيزيائية الضوئية
- ◆ العمليات غير الإشعاعية
- ◆ عمر الحالة المهيجة ، منتوج كم الفلورة ، منتوج كم الفسفرة.
- ◆ الكيمياء الضوئية التجريبية :
  - * تخليق مركبات كيميائية جديدة
  - * تعيين ميكانيكية التفاعل

مقدمة

يختص علم الكيمياء الضوئية بدراسة التفاعلات الكيميائية ، التى تحدث بتأثير الضوء ؛ فإذا امتص الجزئ فوتوناً من الضوء ، يمكنه أن ينتقل إلى حالة مثارة إلكترونياً ، وتصبح الظروف – عند ذلك – مهيأة له أن يدخل فى تفاعل كيميائى عما كان فى الوضع قبل الإثارة ، ففى التفاعلات الضوئية تكتسب المتفاعلات الطاقة الفعالة بامتصاص الضوء ، أما فى التفاعلات الحرارية تمد الجزيئات بالطاقة الفعالة عن طريق التصادمات التى تحدث بين المواد المتفاعلة .

وتكون طاقة الفوتون كالآتى :

$$E_{photon} = h\upsilon = hc / \lambda \qquad .... \quad (1)$$

حيث E_{photon} هى طاقة الفوتون ، وh ثابت بلانك ، وυ هى التردد ، وc هى سرعة الضوء ، وλ هى الطول الموجى .

وتعطى طاقة مول من الفوتونات بالقيمة $N_A h\upsilon$ حيث N_A هى قيمة عدد أفوجادرو . (جدول 12-1)

جدول (12-1) : الطول الموجى للفوتون ، وطاقة الفوتون ، والطاقة المولارية .

الطول الموجى للفوتون (λ/nm)	200 (uv)	400 (violet))	700(red)	1000 (IR)
E_{photon} / ev طاقة الفوتون	6.2	3.1	1.8	1.2
$N_A h\upsilon$ (kj/mol) الطاقة المولارية	598	299	171	120

وحيث إنه يلزم لإثارة الجزئ قدر من الطاقة يتراوح بين 1.5 – 2 إليكترون فولت؛ فإن التفاعلات الضوئية غالباً ما تنشط بالأشعة فوق البنفسجية والضوء المنظور . جدول (12-1) .

وهناك توافق بنسبة واحد : واحد بين عدد الفوتونات الممتصة وعدد الجزيئات المتحولة إلى الحالة المثارة، ويطلق على ذلك قانون «ستارك – أينشتين» للكيمياء الضوئية .

وفى بعض الأحوال غير العادية ، يمكن مخالفة هذا القانون ؛ فشعاع الليزر عالى القوة يعطى كثافة عالية من الفوتونات ؛ فيمكن للجزئ الواحد أن يصطدم مع شعاعين من فوتونات الليزر ؛ لدرجة أنه يلاحظ فى بعض الأحيان أنه يمكن للجزئ أن يمتص فوتونين مرة واحدة ، وهناك بعض الأمثلة الشاذة حيث يمكن لفوتون واحد أن يثير جزيئين متلازمين ؛ فبالنسبة للأكسوجين السائل ، يكون لونه أزرق باهتاً ، وذلك لأنه يمتص 630 nm (الضوء الأحمر) ؛ فكل فوتون يثير جزيئى أكسوجين متصادمين .

والتفاعلات الكيميائية الضوئية أهمية بيولوجية خاصة ، فمعظم النباتات والحيوانات التى تعيش على الأرض تعتمد على عملية التمثيل الضوئى ، التى تقوم فيها النباتات الخضراء بتخليق الكربوهيدرات من ثانى أكسيد الكربون والماء ؛ والتى تمثل بالمعادلة التالية :

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow[\text{كلوروفيل}]{\text{ضوء}} C_6H_{12}O_6(\text{glucose}) + 6\,O_2 \qquad .... (2)$$

ويعدّ الجلوكوز المتكون غذاءً للنبات يمده بالطاقة ، وكذا الحيوانات التى تتغذى على النباتات ، والتى تتغذى على الحيوانات ، التى تأكل النباتات ، . وتكون ΔG^0 لهذا التفاعل هى 688 kcal/mol ، وبذلك فإن الاتزان يميل ناحية اليسار فى غياب الضوء، ويجعل وجود الضوء ومادة الكلوروفيل الخضراء التفاعل السابق ممكناً.

وتعتمد عملية الإبصار على التفاعلات الكيميائية الضوئية ، فيحدث أن تتحلل صبغة الرودوبسين والخاصة بالشبكية ، وذلك بعد أن تمتص الضوء المنظور . ومن التفاعلات الكيميائية الضوئية المهمة تكوين الأوزون من غاز الأكسوجين فى طبقة الستراتوسفير بالقشرة الأرضية ، وتكوين الدخان الضبابى من عوادم السيارات ، والتفاعلات التى تحدث فى عملية التصوير ، وكذا تكوين فيتامين (د) وسرطان الجلد الذى تسببه أشعة الشمس ... فكلها عمليات كيميائية ضوئية ؛ فالضوء الذى يصطدم مع الشبكية يقلل سرعة إفراز هرمون الميلاتونين الذى تفرزه الغدة الصنوبرية ، والذى يؤثر على وظائف الغدد الأخرى بجسم الإنسان

وتتميز التفاعلات الكيميائية الضوئية بأنها أكثر اختيارية عن التفاعلات الحرارية ؛ فباستخدام ضوء ذات طول موجى موحد يمكن أن يثار صنف معين بذاته فى خليط ما إلى حالة إلكترونية أعلى ، بينما تسخين عينة معينة يزيد الطاقات الانتقالية لجميع الأصناف ، والمشتغلون بالكيمياء العضوية يستخدمون التفاعلات الكيميائية الضوئية فى تخليق المركبات العضوية المختلفة .

ولكى يحدث تفاعل كيميائى ، فإنه لابد من أن تتغلب المواد المتفاعلة على ما يسمى بحاجز الطاقة ، وتكون الطاقة المستخدمة فى تكسير الروابط الكيميائية فى صورة طاقة حرارية . وهذا لا يعنى أن الطاقة الحرارية هى الطاقة الوحيدة المستخدمة فى التفاعلات لحدوث التفاعل ، ولكن توجد صور أخرى من الطاقة، تستخدم فى تنشيط التفاعلات ؛ فالصوت والضوء من صور الطاقة المستخدمة . وفرع الكيمياء الذى يهتم بدراسة التفاعلات الكيميائية المنشطة بالضوء ، سواء كان ذلك بطريقة مباشرة أو غير مباشرة ، يسمى فرع **الكيمياءالضوئية** .

والإشعاعات الضوئية المستخدمة فى التفاعلات الضوئية تقع فى منطقة الأشعة فوق البنفسجية ، وفى منطقة الضوء المنظور ؛ أى فى مدى من الطول الموجى λ يتراوح بين 1000–2000 أنجستروم . وتستمد التفاعلات الكيميائية الضوئية طاقتها من امتصاص فوتونات الضوء .

أما فرع الكيمياء الإشعاعية .. فيختص بدراسة التأثيرات الكيميائية الناتجة من الإشعاعات المؤينة ، مثل : إشعاعات ألفا وبيتا وجاما ، وأشعة إكس .

وتوجد عديد من التفاعلات الكيميائية ، التى تتم فى وجود الضوء مثل تفاعلات الأكسدة والاختزال والتخليق والبلمرة .

امتصاص الضوء :

عند سقوط حزمة ضوئية مونوكروماتية (ذات طول موجى واحد) على نظام ما ، فإنه يمكن تقسيم هذه الحزمة إلى مجموعات مختلفة ، فمنها ما ينفذ خلال وسط الامتصاص ، ومنها ما ينعكس . وقد درس العالمان «جروثس ودرابر» عام 1818 م العلاقة بين الضوء الممتص والتغير الكيميائى الذى يحدث تفاعلاً كيميائياً ضوئياً ، وينص هذا القانون على أن : «الضوء الذى يمتصه فقط وسط الامتصاص ، هو الذى يسهم فى إحداث تغير كيميائى ضوئى» .

ويعتبر هذا القانون من أساسيات الكيمياء الضوئية ، ويجب أن نأخذ فى الاعتبار بأن الضوء الممتص بالوسط ليس بالضرورة من أن يحدث تغيراً كيميائياً ؛ فمثلا نجد أن لبرمنجنات البوتاسيوم قدرة كبيرة على امتصاص كمية كبيرة من الضوء ، وذلك دون أى تأثير كيميائى يذكر على طبيعة هذه المادة .

ويتوقف جزء الضوء الممتص بالوسط على عمق أو سمك الوسط ، وتسمى هذه العلاقة قانون لامبرت، وينص على أنه :

«عند مرور حزمة ضوئية مونوكروماتية فى وسط متجانس ماص ، فإن أقساماً متساوية من الضوء الساقط تمتصها طبقات متتالية لها السمك نفسه من المادة الماصة» ، ويمكن التعبير عن ذلك بطريقة رياضية، وذلك على النحو التالى :

$$-\frac{dI}{dx} = a\,I \qquad \text{............ (3)}$$

حيث I شدة الضوء النافذ .

، x سمك الوسط الماص .

، a معامل امتصاص الوسط .

وبتكامل المعادلة السابقة ، نحصل على العلاقة التالية :

$$I = I_0\, e^{-ax} \qquad \text{............ (4)}$$

حيث I_0 هى ثابت التكامل ، وهو يعبر عن شدة الضوء الساقط ، عندما يساوى معامل الامتصاص الوحدة، ويمكن حساب شدة الضوء الممتص بالوسط I_a ، وذلك من العلاقة :

$$I_a = I_0 - I \qquad \text{............ (5)}$$

$$= I_0 - I_0 e^{-ax} \qquad \text{............ (6)}$$

$$= I_0 \left(1 - e^{-ax}\right) \qquad \text{............ (7)}$$

وإذا كان وسط الامتصاص عبارة عن غاز أو محلول ، فإن العلاقة بين الأشعة الساقطة والنافذة تعطى بقانون ، يسمى قانون « بير» ، وينص على :

«تمتص أجزاء متساوية من الضوء الساقط طبقات متساوية من تركيز المحلول» والذى يمكن أن يعبر عنه رياضياً بالعلاقة التالية :

$$I = I^0 e^{-\bar{a} c} \qquad \text{............ (8)}$$

حيث c تركيز المحلول ، $\bar{a}$ هو ثابت الامتصاص .

- بجمع معادلتى لامبرت وبير أى بجمع المعادلتين (4) و (8) ، نحصل على قانون لامبرت – بير ، ويعبر عنه رياضياً بالعلاقة التالية :

$$I = I_0 e^{-\epsilon c x} \qquad \text{............ (9)}$$

حيث c تركيز المحلول بالمول/لتر ،

و ϵ معامل الامتصاص المولارى ، ويعبر عنه بوحدات اللتر/مول.سم ، ويمكن كتابة المعادلة السابقة فى الصورة التالية :

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon c x = A \qquad \text{............ (10)}$$

حيث الثابت A يعرف بالامتصاصية .

ويمكن معرفة شدة الضوء الممتص بالمحلول أو الغاز المستخدم ، بمعلومية شدة الضوء الساقط I_0 ، وشدة الضوء النافذ I ، من العلاقة التالية :

$$I_a = I_0 - I \qquad \text{............ (11)}$$

$$= I_0 - I_0 e^{-\epsilon c x} \qquad \text{............ (12)}$$

$$= I_0 \left(1 - e^{-\epsilon c x}\right) \qquad \text{............ (13)}$$

وينطبق قانون لامبرت – بير على المحاليل المخففة ، وفى وجود ضوء مونوكروماتى، وتعتمد القيمة ϵ على نوع المادة الماصة ، والطول الموجى λ للضوء المستخدم.

قانون المكافئ الكيميائي الضوئي :

استخدم أينشتاين 1912 مبدأ كم الطاقة فى تفسير التفاعلات الكيميائية الضوئية ، وأطلق عليه قانون المكافئ الكيميائى الضوئى ، ويعتبر أساساً لحالات التنشيط بالكوانتا ، وينص هذا القانون على أن : «كل كوانتم من الشعاع الممتص ينشط فقط جزيئاً واحداً فى العملية الأولية للتفاعل الكيميائى الضوئى» .

فالطاقة E الممتصة لكل مول من المواد المتفاعلة فى العملية الأولية الكيميائية الضوئية تعطى بالعلاقة :

$$E = N_A h\upsilon \qquad .... (14)$$

حيث υ = تردد الشعاع الممتص ، ووحدته (sec^{-1}) .

، h = ثابت بلانك وقيمته تكون 6.625×10^{-27} erg. sec.

أو

6.625×10^{-34} J. sec

، N_A = عدد أفوجادرو (وهو عدد الجزيئات الموجودة فى الجزئ الجرامى الواحد من المركب ، ويساوى $6.02 \times 10^{23}\ mol^{-1}$ ، ويمكن التعبير عن التردد υ بالعلاقة :

$$\upsilon = \frac{c}{\lambda} \qquad .... (15)$$

حيث c = سرعة الضوء = 2.998×10^{10} cm/sec

، λ = الطول الموجى معبراً عنه بالسنتيمتر (cm)

ويمكن كتابة القانون السابق على الصورة التالية :

$$E = N_A h\frac{c}{\lambda}\ ergs\ mol^{-1} \qquad .... (16)$$

وبالتعويض عن قيم الثوابت N_A ، c ، h ، نحصل على قيمة الطاقة E مقدرة بالإرج لكل مول ، أو بالكيلوسعر/مول

$$E = \frac{N h c}{\lambda} \qquad .... (17)$$

$$= \frac{(6.025 \times 10^{23})(6.625 \times 10^{-27})(2.998 \times 10^{10})}{\lambda} \qquad .... (18)$$

$$= \frac{1.196 \times 10^{16}}{\lambda}\ egrs\ mole^{-1} \qquad .... (19)$$

$$= \frac{2.859 \times 10^{5}}{\lambda}\ kcal\ mole^{-1} \qquad .... (20)$$

والقيمة السابقة لـ E هى أينشتاين واحد من الإشعاع ، الذى طوله الموجى هو λ .

نتبين من هذه العلاقة أن الطاقة الممتصة لكل مول تقل بزيادة الطول الموجى للضوء الممتص ، أو بمعنى آخر .. فإن الطاقة E تتناسب تناسباً عكسياً مع طول موجة الشعاع الممتص ؛ أى إن :

$$E \propto \frac{1}{\lambda} \qquad .... (21)$$

منتوج الكم أو كفاءة الكم :

ينطبق قانون المكافئ الكيميائى الضوئى على العمليات الأولية الكيميائية الضوئية فقط ؛ بمعنى أنه نتيجة امتصاص الضوء ، ينحل جزئ واحد فقط من المتفاعلات دون دخول النواتج فى تفاعلات أخرى ،

ويتضمن قانون أينشتين التفاعلات الثانوية والتحولات الإشعاعية وغير الإشعاعية ، إلى جانب العمليات الأولية، ويسبب ذلك إعاقة لتطبيق العلاقة البسيطة بين عدد الجزيئات الناتجة من التفاعل وعدد الفوتونات المتصة، وهى 1 : 1

ونتائج العمليات الكيميائية الضوئية يعبر عنها بما يسمى منتوج الكم أو كفاءة الكم للتفاعل المدروس ، وهى عبارة عن عدد مولات المتفاعلات المستهلكة أو النواتج المتكونة لكل أينشتين من الشعاع المتص ، ويرمز لها عادة بالرمز ϕ.

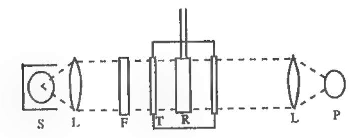
$$\text{(Quantum yield) } \phi = \frac{\text{No. of molecules reacting}}{\text{No. of einsteins absorbed}} \quad .. (22)$$

$$\phi = \frac{\text{عدد الجزيئات المتفاعلة}}{\text{عدد الأينشتاينات الممتصة}} \quad ..... (23)$$

ويوضح الشكل (12 - 1) تجربة لدراسة التفاعل الكيميائى الضوئى ، وفيه يمرر الضوء الصادر من مصدر ضوئى خلال مونوكروماتور ، وهو يعطى ضوءاً ذا طول موجى موحد . يدخل الضوء الآتى من المونوكروماتور إلى خلية التفاعل والمحتوية على خليط التفاعل ، ويصطدم جزئ الضوء النافذ (والذى لم يمتص بمخلوط التفاعل) بالكاشف ، وفى الغالب يكون هو الثرموبيل .

وتقاس شدة الضوء مرة والخلية فارغة ، وأخرى وهى محتوية على مخلوط التفاعل . ويمكن استخدام الخلية الكهروضوئية ككاشف ، ولكنها يجب أن تعاير لكل تردد مستخدم .

ويستخدم الأكتينومتر الكيميائى غالباً فى قياس شدة الضوء . وفى الأكتينومتر هناك تفاعل كيميائى معروف سلوكه الكيميائى الضوئى ، والتفاعل المستخدم هو انحلال حمض الأكساليك فى وجود كبريتات اليورانيل .



الشكل (12 - 1) : جهاز القياسات الضوئية .

ويمكن كتابة معادلة التفاعل فى الصورة التالية :

$$\mu O_2^{++} + h\upsilon \longrightarrow \left(\mu O_2^{++}\right)^* \quad .... (24)$$

$$\left(\mu O_2^{++}\right)^* + (COOH)_2 \longrightarrow \mu O_2^{++} + CO_2 + CO + H_2O \quad .... (25)$$

ويقاس تركيز حمض الأكساليك بمعايرته بمحلول برمنجنات البوتاسيوم . وقد وجد أن منتوج الكم لهذا التفاعل يصل إلى 0.5 . ويلاحظ أن قانون المكافئ الكيميائى الضوئى ينطبق فقط على العمليات الأولية للتفاعل الكيميائى ؛ حيث يكون منتوج الكم فى بعض الحالات النادرة مساوياً للوحدة ، وفى الحقيقة تتراوح قيمة ϕ بين الصفر ، 10^5 .

مـــثال (1):

فى تفاعل إضافة البروم لحمض السيناميك ، وجد أن الضوء المستخدم فى التجربة ذات طول موجى قدره 4358 أنجستروم عند 30°C ، وشدة الضوء تصل إلى 14.000 إرج / ثانية ، حدث انخفاض فى تركيز البروم مقداره 0.075 ملليمول خلال تعرض مخلوط التفاعل للضوء لمدة 1105 ثانية ، وامتص المخلوط 80.1% من الضوء المستخدم .

احسب ϕ للتفاعل .

الحـــل :

بتطبيق العلاقة :

$$E = h\upsilon = h\frac{c}{\lambda}$$

$$= \frac{6.62 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{4.358 \times 10^{-5}}$$

$$= 4.54 \times 10^{-12} \text{ erg /quantum}$$

$$\text{No. of quanta absorbed} = \frac{14.000 \times 0.801 \times 1105}{4.54 \times 10^{-12}}$$

$$= 2.74 \times 10^{18}$$

$$\text{No. of molecules of } Br_2 \text{ reacted} = 7.5 \times 10^{-5} \times 6.02 \times 10^{23}$$

$$= 45.2 \times 10^{18}$$

$$\text{(Quantum yield) } \phi = \frac{45.2 \times 10^{18}}{2.74 \times 10^{18}} = 16.5$$

الأطياف الإلكترونية :

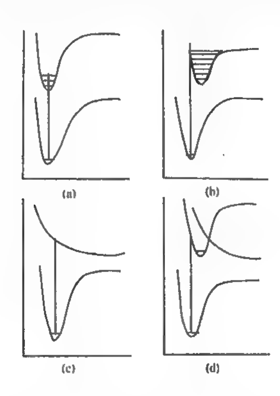
لكل مستوى طاقة إلكترونى عدد من مستويات الطاقة الاهتزازية ، ولكل من المستويات الاهتزازية عدد من مستويات الطاقة الدورانية .

وتكون الطاقة اللازمة لحدوث الانتقال الإلكترونى أكثر من الطاقة اللازمة لحدوث الانتقالات الاهتزازية والدورانية ؛ لذا فالانتقال بين المستويات الإلكترونية قد تصاحبه انتقالات بين مستويات الاهتزاز والدوران .

وبما أن عملية الانتقال الإلكترونى تسبب اختلافاً فى الترتيب الإلكترونى الكلى فى الحالة الخاملة

والحالة المثارة ؛ لذا فمستوى الطاقة الكامنة للحالة المهيجة أو المثارة يقع فوق مستوى الطاقة الكامنة للحالة الخامدة .

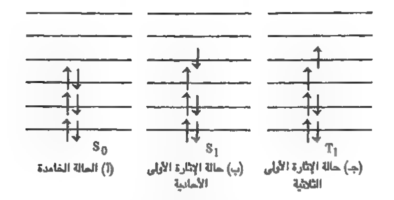
وهناك احتمالان للجزئ فى الحالة الإلكترونية المثارة : فإما أن يكون بترتيب إلكترونى مستقر ، ويتطلب هذا وجود منخفض فى منحنى الطاقة الكامنة للحالة المهيجة الشكل (12 - 2) ، أو أن يكون بترتيب إلكترونى غير مستقر ، ومعنى ذلك عدم وجود منخفض فى منحنى الطاقة الكامنة للحالة المهيجة ، لذا فإن الانتقال الإلكترونى إلى الحالة المهيجة غير المستقرة يؤدى إلى تفكك الجزئ مباشرة.



شكل (12 - 2) : ترتيب إلكترونى مستقر وغير مستقر

تعددية البرم : Spin multiplicity (s)

تكون الأوربتالات الجزيئية الارتباطية فى معظم الجزيئات فى الحالة الخامدة ممتلئة ، وتكون الإلكترونات مزدوجة ، وببرم معاكس كما فى الشكل (12–3) .



شكل (12 - 3) : الترتيب الإلكترونى فى الحالات المختلفة :

وفى الشكل السابق ، يتضح الترتيب الإلكترونى للحالة الأحادية والحالة الثلاثية لمركب يحتوى على ستة إلكترونات . ومنه نجد أن مستويات الطاقة المنخفضة هى لأوربيتالات الأرتباط والثلاثة العليا لأوربيتالات ضد الارتباط ، فعند تهييج الإلكترون إلى أوربيتال جزيئى فارغ (مضاد للارتباط) ، فإن برم الإلكترونين فى الأوربيتالات النصف ممتلئة يكون إما باتجاه معاكس أو الاتجاه نفسه (المخطط ب ، جـ) .

أما إذا كان برم الإلكترونين فى اتجاهين متعاكسين ، فإن المجال المغناطيسى المولد من أحد الإلكترونين يبطل المجال المغناطيسى المتولد من قبل الإلكترون الثانى ، والنتيجة هى عدم وجود أى تفاعل مع المجال المغناطيسى الخارجى . وهذه الحالة يطلق عليها الحالة الأحادية (single state) ؛ لوجود طريقة واحدة فقط لتفاعل الإلكترونين مع المجال المغناطيسى .

أما فى الحالة التى يكون فيها برم الإلكترونين فى الاتجاه نفسه ، فإن تفاعل المجال المغناطيسى لأحد الإلكترونين مع المجال المغناطيسى للإلكترون الآخر يمكن أن :

(1) يزيد من المجال المغناطيسى الخارجى .

(2) يضعف المجال المغناطيسى الخارجى .

(3) يعطل أحدهما الآخر ، ويطلق على حالة من هذا النوع بالحالة الثلاثية (Triplet state) .

ويكون مستوى الطاقة للحالة الثلاثية دائماً أقل من مستوى الطاقة للحالة الأحادية ، ويرجع ذلك إلى بعد الإلكترونين عن بعضهما البعض ؛ الأمر الذى يؤدى إلى نقصان التنافر الإلكترونى بينهما .

تبديد طاقة الإثارة (أو التهييج)

Dissipation of excitation energy

هناك عدة منافذ أمام الجزئ المهيج (A^*) ، يمكن بواسطة أى منها أن يفقد طاقة التهييج التى حصل عليها فى العملية الكيميائية الضوئية الأولية :

$$A + h\upsilon \longrightarrow A^*$$ .... (26)

ومن هذه المنافذ :

(1) التفاعل الكيميائي :

$$A^* \xrightarrow{\text{تفاعل كيميائي}} \text{ناتج}$$ .... (27)

يمثل التفاعل الكيميائي إحدى السبل ، التي يمكن بواسطتها أن يفقد الجزئ المهيج طاقة تهيجه ، ويتم ذلك إما بتحول A^* مباشرة إلى ناتج التفاعل ، أو أن الجزيئات المهيجة تنتج شقوقاً حرة ، تؤدي إلى التغير الكيميائي ، من خلال عمليات حرارية ثانوية.

(2) انتقال الطاقة :

$$A^* + B \longrightarrow A + B^*$$ .... (28)

يمكن تحت شروط معينة وبعملية تصادم أن تنتقل طاقة إثارة الجزئ إلى جزئ آخر غير مثار (خامد) B . بفرض تكوين جزئ مهيج (B) ، وبذلك يزول التهيج من الجزئ (A) ، والشروط المطلوبة لحدوث هذا الانتقال هي :

(أ) أن يكون مستوى الطاقة للجزئ المهيج B^* أقل من مستوى الطاقة للجزئ المهيج A^* .

(ب) أن تتم العملية خلال فترة عمر A^* .

إذا كان الغرض من عملية انتقال الطاقة هو التخلص من طاقة تهيج الجزئ A^* بواسطة الجزئ B، فيطلق على هذه العملية عملية إخماد (Quenshing process) ويمثل الجزئ B في هذه الحالة المُخْمِدْ Quensher، ويرمز له بالرمز (Q) .

أما إذا كان الغرض هو الحصول على جزئ مهيج ، مثل B^* بطريقة غير مباشرة (أي دون تعريض الجزئ B لأشعة الضوء) ؛ بسبب عدم كفاءة إنتاج الجزئ المهيج B^* بطريقة الإشعاع المباشر ، فيطلق على هذه العملية عملية التحسس Sensitization ، ويدعى الجزئ الواهب للطاقة في هذه الحالة بالمحسس sensitizer .

(3) العمليات الفيزيائية الضوئية :

إن هذه العمليات لا تؤدي إلى تغير كيميائي ، ولكن يمكن بواسطتها أن تتخلص الجزيئات المهيجة إلكترونيًا من طاقة الإثارة .

والعمليات الفيزيائية الضوئية نوعان :

(أ) عمليات يصاحبها إشعاع ضوء ويطلق عليها حينذاك بالعمليات الإشعاعية .

(ب) عمليات لا يصاحبها إشعاع ضوء ، وتعرف بالعمليات اللا إشعاعية :

(أ) العمليات الإشعاعية :

$$A^* \longrightarrow A_0 + h\upsilon \qquad .... (29)$$

تحدث هذه العمليات نتيجة رجوع الجزئ المهيج A^* إلى حالته المخمدة A_0 ، وفقدانها لطاقة الإثارة على هيئة ضوء $(h\upsilon)$. ويطلق على الانبعاث الضوئي نتيجة انتقال الجزئ المهيج من مستوى الاهتزاز الصفري لحالة التهيج الأولى الأحادية (S_1^0)، وذلك إلى الحالة الإلكترونية المهمدة S_0^V ، وتسمى هذه الظاهرة بالفلورة :

$$S_1^0 \xrightarrow{\text{فلورة}} S_0^V + h\upsilon_I \qquad .... (30)$$

فى حين يطلق على الضوء المنبعث نتيجة رجوع الجزئ المهيج من مستوى الاهتزاز الصفرى لحالة التهيج الأولى الثلاثية T_1^0، إلى الحالة الإلكترونية المخمدة S_0^V بالفسفرة :

$$T_1^0 \longrightarrow S_0^V + h\upsilon_{II} \qquad .... (31)$$

الملاحظ أن عملية الفلورة تحدث بين حالتين بالتعددية نفسها [أحادية إلى أحادية] $(S_1^0 \longrightarrow S_0^V)$.

بينما تحدث الفسفرة بين حالتين مختلفتين فى التعددية [ثلاثية إلى أحادية] $(T_1^0 \longrightarrow S_0^V)$.

يعتمد احتمال الانتقال الإلكترونى بين حالتين على تعددية هاتين الحالتين ؛ فيكون الاحتمال كبيراً بين حالتين بالتعددية نفسها ، ويكون الاحتمال بسيطا بين حالتين مختلفتين فى التعددية ؛ لذا يكون طيف الفلورة ذا شدة عالية مقارنة بطيف الفسفرة ، وكذا يكون طول عمر الفسفرة الذى يتراوح بين (10^{-3} ثانية – عدة دقائق) أطول من عمر الفلورة التى تتراوح بين $(10^{-10} - 10^{-6}\ sec)$.

(ب) العمليات غير الإشعاعية :

$$A^* \longrightarrow A + \text{حرارة} \qquad .... (32)$$

يمكن للجزئ المثار أن ينتقل إلى مستوى إلكترونى أدنى ، دون أن يصاحب ذلك أى انبعاث إشعاعى . ويفقد الفائض من الطاقة (إلكترونية – اهتزازية – دورانية) على هيئة حرارة ؛ لذا يطلق على أى عملية من هذا النوع عملية غير إشعاعية .

وهناك نوعان من العمليات غير الإشعاعية:

(1) العمليات التى تحدث بين حالتين بالتعددية نفسها :

ويطلق عليها التحول الداخلى ، وكمثال على ذلك : التحول الإشعاعى من (S_1^0)، إلى مستوى اهتزاز مهيج للحالة الخامدة ، طبقاً للمعادلة :

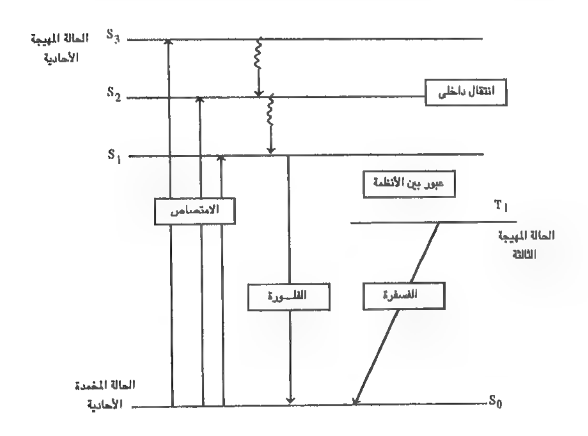
$$S_1^0 \longrightarrow S_1^V \qquad .... (33)$$

(2) العمليات التى تحدث بين حالتين مختلفتين فى التعددية

مثل العبور غير الإشعاعى من الحالة S_1^0 ، إلى مستوى اهتزازى مهيج للحالة المثارة الأولى الثلاثية :

$$S_1^0 \longrightarrow T_1^V \qquad .... (34)$$

وتسمى هذه العمليات غير الإشعاعية بعملية العبور بين المنظومات ، ويمكن توضيح جميع العمليات الفيزيائية الضوئية الرئيسية ومستويات الطاقة بالمخطط المبين ، والذى يطلق عليه مخطط جوبولنسكى ، والمبين فى الشكل (12 – 5) .



شكل (12 – 4) : مخطط جوبولنسكى .

عمر الحالة المهيجة ، منتوج كم الفلورة ، منتوج كم الفسفرة

إذا كانت الفلورة هى الطريقة الوحيدة التى يتخلص بها الجزئ المثار من طاقة الإثارة فى عملية إخماد، فإن عمر الإشعاع τ_0 يساوى مقلوب ثابت السرعة لعملية الفلورة الأحادية الجزيئية K_f

$$\tau_0 = 1/K_f \qquad .... (35)$$

ويتساوى τ_0 (عمر الحالة المهيجة نظرياً) مع τ(المعين عملياً) ، عندما يكون منتوج كم الفلورة ϕ_f يساوى الوحدة

$$\tau = \phi_f \, \tau_0 \qquad .... \quad (36)$$

وعندما تتم عملية الإخماد بأكثر من طريقة ، فإن العمر الفعلى τ يساوى مقلوب مجموع ثوابت السرعات المشاركة فى عملية الإخماد ، كما فى المعادلة التالية :

$$\tau = \frac{1}{\sum_i K_i} \qquad .... \quad (37)$$

وفى الحالة التى تتعدد فيها طرق إخماد الجزئ المهيج .. فإن ϕ_f يكون أقل من الواحد ، و τ أقصر من τ_0 ، ويعرف τ بالزمن المستغرق فى تقلص عدد الجزيئات التى تمثل الحالة المثارة إلى $\frac{1}{e}$ من قيمتها الابتدائية .

ولكى نفهم معنى τ بصورة أكثر وضوحاً وحساب منتوج كم الفلورة ϕ_f ، يمكن دراسة حركية العمليات التى تشارك فى إخماد الحالة المهيجة (S_1) مباشرة ، بعد انتهاء عملية الإثارة .

وهذه العمليات إضافة إلى عملية تكوين (S_1) تكون :

عملية إثارة (تهيج)	..... (38)	$S_0 + h\upsilon \xrightarrow{I_0} S_1$
عملية فلورة	..... (39)	$S_1 \xrightarrow{K_f} S_0 + h\upsilon_1$
عبور بين المنظومات	..... (40)	$S_1 \xrightarrow{K_1^s} T_1 + heat$
تحول داخلى	..... (41)	$S_1 \xrightarrow{K_2^s} S_0 + heat$
(تفكك أحادى الجزيئية من S_1)	..... (42)	$S_1 \xrightarrow{K_3^s} products$
عملية إخماد	......(43)	$S_1 + Q \xrightarrow{K_Q^s[Q]} S_0 + Q^*$

حيث I_0 هى سرعة امتصاص الضوء بالأينشتاين/لتر . ثانية ، و K_fثابت سرعة الفلورة ، و K^s ثابت سرعة لعملية أحادية الجزيئية من الحالة S_1 كما فى المعادلتين التاليتين :

$$\frac{d[S_1]}{dt} = I_0 \qquad .... \quad (44)$$

$$= \frac{d[S_1]}{dt} = \left[K_f + K_1^s + K_2^s + K_3^s + K_Q^s\,[Q]\right][S_1] \qquad ...... (45)$$

ويمكن كتابة المعادلة السابقة (45) كما يلى :

$$\frac{-d[S_1]}{dt} = \sum_i K_i^s\,[S_1] \qquad .... (46)$$

$$\sum_i K_i^s = K_f + K_1^s + K_2^s + K_3^s + K_Q^s[Q] \qquad ..... (47)$$

ويمكن تطبيق نظرية ثبات الحالة (steady state) على هذه العمليات .

وإذا كان الإشعاع ثابتاً ، وبتطبيق نظرية ثبات الحالة على $[S_1]$ ، ينتج أن :

$$I_0 = \sum_i K_i^s[S_1] \qquad .... (48)$$

أو أن :

$$[S_1] = \frac{I_0}{\sum_i K_i^s} \qquad .... (49)$$

ويعرف منتوج كم الفلورة ϕ_f كما يلى :

$$\phi_f = \frac{\text{سرعة الفلورة}}{\text{سرعة امتصاص الضوء}} = \frac{K_f[S_1]}{I_0} \qquad .... (50)$$

وتكون $(\phi_f)_Q$ كالتالى :

$$(\phi_f)_Q = \frac{K_f}{\sum_i K_i^\sigma} \qquad .... (51)$$

حيث $(\phi_f)_Q$ منتوج كم الفلورة فى وجود المخمِّد ، ومن المعادلتين السابقتين نحصل على :

$$(\phi_f)_Q = \frac{\tau}{\tau_0} \qquad .... (52)$$

وفى حالة عدم حدوث أى تفاعل كيميائى ، وعدم وجود Q فإن :

$$\phi_f = \frac{K_f}{K_f + K_1^s + K_2^s} \qquad .... (53)$$

وبقسمة المعادلتين (50) ، (51) نحصل على :

$$\frac{\phi_f}{\phi_{f(Q)}} = \frac{K_f + K_1^s + K_2^s + K_Q^s[Q]}{K_f + K_1^s + K_2^s} \qquad .... (54)$$

$$= 1 + \frac{K_Q^s}{K_f + K_1^s + K_2^s}[Q] \qquad .... (55)$$

حيث ϕ_f = منتوج كم الفلورة ،

، $\phi_{f(Q)}$ = منتوج كم الفلورة فى وجود المخمد .

ويمكن كتابة المعادلة السابقة كما يلى :

$$\frac{\phi_f}{\phi_{f(Q)}} = 1 + K_Q^s \tau[Q] \qquad .... (56)$$

حيث إن

$$\tau = \frac{1}{K_f + K_1^s + K_2^s} \qquad ...... (57)$$

والذى يمكن قياسه فى حالة عدم وجود المخمد $[Q]$.

ويمكن حساب K_Q^s من ميل المستقيم الناتج من رسم العلاقة بين $\phi_f / \phi_{f(Q)}$ ضد تركيز المخمد $[Q]$

بالنسبة للجزئ فى حالة الإثارة T_1 ، توجد عدة عمليات لإخماد الجزئ المهيج ، ومن هذه العمليات مايلى :

فسفرة $\qquad$ (1) $T_1 \xrightarrow{K_p} : S_0 + h\upsilon_{11}$ .... (58)

تفاعل كيميائى $\qquad$ (2) $T_1 \xrightarrow{K_4^t}$ product .... (59)

عملية بين الأنظمة $\qquad$ (3) $T_1 \xrightarrow{K_5^t} S_0 + \text{heat}$ .... (60)

عملية إخماد $\qquad$ (4) $T_1 + Q \xrightarrow{K_Q^t[Q]} S_0 + Q^*$ ..(61)

حيث K_p ثابت سرعة الفسفرة ، و K^t ثابت سرعة عملية أحادية الجزيئية من الحالة T_1

ويمكن اشتقاق معادلة منتوج كم الفسفرة $[Q_p]$ من حركية العمليات المبينة أعلاه.

يعرف منتوج كم الفسفرة كما فى المعادلة :

$$\phi_p = \frac{\text{سرعة الفسفرة}}{\text{سرعة امتصاص الضوء}} \qquad .... (62)$$

وبالتعويض عن سرعة الفسفرة وسرعة امتصاص الضوء ، نحصل على :

$$\phi_p = \frac{K_p\left[T_1\right]}{\sum_i K_i^s\left[S_1\right]} \quad \text{......... (63)}$$

وبتطبيق نظرية حالة الثبات ، فإن سرعة تكوين $\left[T_1\right]$ تكون مساوية لسرعة استهلاك $\left[T_1\right]$: أى إن

$$K_i^s\left[S_1\right] = \sum_i K_j^s\left[T_1\right] \quad \text{......... (64)}$$

حيث إن :

$$\sum_i K_j^t = K_p + K_d^t + K_S^t + K_Q^t[Q] \quad \text{........ (65)}$$

بإعادة ترتيب المعادلة (63) ، نحصل على العلاقة التالية :

$$\frac{\left[T_1\right]}{\left[S_1\right]} = \frac{K_i^s}{\sum_i K_j^s} \quad \text{........ (66)}$$

وبالتعويض فى المعادلة (62) ، عن قيم $\frac{\left[T_1\right]}{\left[S_1\right]}$ ، نحصل على :

$$\phi_p = \frac{K_p}{\sum_i K_j^s} \cdot \frac{K_i^s}{\sum_i K_i^s} \quad \text{........ (67)}$$

وبقسمة المعادلة (62) على (49) ، نحصل على النسبة بين منتوج كم الفسفرة إلى منتوج كم الفلورة:

$$\frac{\phi_p}{\phi_f} = \frac{K_i^s\,K_p}{\sum_i K_i^t\,K_f} \quad \text{........ (68)}$$

فى بعض المركبات الكيميائية ، تكون عملية الفسفرة هى الطريق الوحيد لإخماد الجزئ فى الحالة T_1.

الكيمياء الضوئية التجريبية : Experimental photochemistry

تتركز الدراسات التجريبية على فرعين ، هما :

(أ) تخليق مركبات كيميائية جديدة .

(ب) تعيين ميكانيكية التفاعل الكيميائى الضوئى .

(أ) تخليق مركبات كيميائية جديدة

لاختيار مصدر ضوئى ملائم ، لابد من دراسة وتحليل طيف الامتصاص للمادة المتفاعلة .

بعد اختيار الضوء المناسب ، تتعرض المادة المتفاعلة أو المحلول المتفاعل للإشعاع الضوئى فى جهاز كالمبين بالشكل (12 - 6) ، لمدة زمنية معينة ؛ حتى نحصل على أعلى ناتج من المادة المراد تخليقها . تفضل

المادة المتكونة بالطرق الكيميائية أو الفيزيائية أو كليهما ، ويجب إجراء التفاعل عند درجة الحرارة المناسبة ، وكذا اختيار المذيب المناسب .

يلاحظ أن المادة المتفاعلة تحيط بمصدر الإشعاع الضوئى ؛ لذا يجب أن يكون الوعاء مزدوج السطح ومصنوعاً من مادة ، تسمح بمرور الضوء المستخدم ، مثل : البايركس العادى أو الكوارتز . وهناك طريقة إضاءة أخرى ، وهى إحاطة وعاء التفاعل بمصدر الضوء من جميع الجهات ، ويشترط خلو وسط التفاعل من الأكسوجين ، وأن تكون المواد خالية من الأكسوجين ، والسبب هو أن الأكسوجين المتواجد فى الحالة الثلاثية لديه قابلية التفاعل مع الحالات الإلكترونية المهيجة للجزئ المتفاعل ، أو التفاعل مع الشقوق الحرة المتكونة فى أثناء التفاعل .

يضاف إلى ذلك أن الأكسوجين يمتص الضوء، الذى طول موجته يقل عن 200nm، ويتفكك إلى ذرات:

$$O_2 + h\upsilon \xrightarrow{\lambda < 200\ nm} 2O^* \qquad .... (69)$$

وقد تتفاعل ذرة أكسوجين مع جزئ أكسوجين ، مكونة جزئ أوزون :

$$O^* + O_2 \longrightarrow O_3 \qquad .... (70)$$

وتحدث هاتان العمليتان فى درجة حرارة سائل النيتروجين (-196°C) ويكون امتصاص الأوزون ضعيفاً فى المنطقة المرئية ، قريباً من 600 nm، وقوياً فى منطقة الأشعة فوق البنفسجية (أقل من 320 n) ، ويتفكك الأوزون نتيجة امتصاصه فى أى من المنطقتين معطياً جزئ أكسوجين + ذرة أكسوجين

$$O_3 + h\upsilon \longrightarrow O_2 + O^\cdot \qquad .... (71)$$

(ب) تعيين ميكانيكية التفاعل :

يتطلب ذلك إضافة إلى ما سبق :

(1) تحديد المواد الناتجة من التفاعل بالطرق الكيميائية والطيفية وتعيينها كميًا .

(2) الكشف عن أية عملية فلورة أو فسفرة ، وقياس عمر كل منها .

(3) تعيين منتوجات كم كل من ناتج التفاعل وعملية الفلورة والفسفرة .

(4) أثر ظروف التجربة [الحرارة – التركيز – شدة الضوء – نوع المذيب] على منتوجات الكم .

(5) تحديد المواد الوسطية الفعالة المتكونة خلال التفاعل ، وذلك باستعمال بعض الطرق الخاصة بذلك، مثل : طريقة التحلل الضوئى الوميضى .

(6) قياس سرعة تكوين النواتج ، وسرعة اختفاء المتفاعلات ، وتأثير شدة الضوء على كل منها .

ويتكون الجهاز المستخدم من عدة أجزاء ، هى :

(A) مصدر ضوئى ومنه أنواع متعددة ومتباينة الشدة ، ومن المفضل أن يشع ضوءاً بطول موجة واحدة أو أكثر ، ومن المصادر الضوئية المعروفة :

(1) مصباح زئبقى بضغط منخفض ، وهو مصدر ضوئى متوسط الشدة يشع ضوءاً ، معظمه بطول موجى 253.9 nm ، وآخر بطول موجى 185 nm .

(2) مصباح زئبقى بضغط متوسط ، وهو مصدر ضوئى قوى ، يشع ضوءاً يمتد من 240 nm حتى المنطقة المرئية .

(B) غلاف للوقاية من خطر الإشعاع، ولعدم السماح بدخول ضوء آخر من الخارج.

(C) عدسة لامة ؛ لأجل الحصول على أشعة متوازية .

(D) مرشح أو مونوكروماتور : لغرض الحصول على ضوء بطول موجى واحد ، أو حزمة ضوئية ضيقة .
والمرشحات أنواع ، منها : الزجاجية ، ومنها المصنوع من محاليل بعض المواد الكيميائية ، أما المونوكروماتور فيكون منشوراً .

(E) شق طولى .

(F) شباك أمامى وآخر خلفى ، مصنوع من مادة ، تسمح بمرور الضوء المستخدم ، وهو مصنوع من الزجاج العادى ، وهو يسمح بمرور الضوء .

أسئلة ومسائل عامة

1 – فى تفاعل كيميائى ضوئى بين H_2 ، Br_2 كان عدد الفوتونات الممتصة لكل ثانية هو 3.2×10^{17} فوتون . وكان زمن التعرض للضوء هو 1200 s . أظهر التحليل أن 6×10^{-6} mole من HBr قد تكونت . احسب منتج الكم لتكوين HBr .

2 – وجد أن منتج الكم لتحلل يوديد الهيدروجين ضوئيا هو 2.

كم عدد الجزيئات من HI لكل واحد كيلو جول من الطاقة الإشعاعية الممتصة ، يمكن أن تتفكك بالأشعة فوق البنفسجية عند 253.7 nm ؟

3 – تم تعريض كمية من غاز تحت ضغط $12.53\ Nm^{-2}$ ودرجة 83°C للإشعاع لمدة 20.5 h ، إذا كانت كمية كوانتا الضوء الممتصة لكل ثانية هى quanta 9.95×10^{10} .

احسب عدد مولات الغاز المنحل إذا كان منتج الكم يساوى واحداً .

4 – وجد أن اتحاد الهيدروجين وبخار اليود فى تفاعل كيميائى ضوئى عند 480 K يتبع الميكانيكية التالية :

(1) $I_2 + h\upsilon \xrightarrow{k_1} 2I^*$ (2) $I^* + I_2 \xrightarrow{k_2} 2\,I_2$

(3) $2\,I^* + H_2 \xrightarrow{k_3} I_2 + H_2$ (4) $2\,I^* + H_2 \xrightarrow{k_4} 2HI$

أثبت أن معادلة السرعة أو قانون السرعة للتفاعل يتبع المعادلة التالية :

$$\frac{d[HI]}{dt} = \frac{2\,I_{abs}\,K_4\,[H_2]}{K_2\,[I_2] + K_3\,[H_2]}$$

على اعتبار أن $K_4 >> K_3$ ، وأن I_{abs} هى شدة الضوء الممتص .

5 – على اعتبار أن ميكانيكية التفاعل الضوئى الناشئ عن اتحاد الهيدروجين مع البروم يكون نفسه فى التفاعل الحرارى ماعدا خطوة التنشيط الأولى تكون كالتالى :

$$Br_2 \xrightarrow{h\upsilon} Br^* + Br^*$$

اشتق تعبيرا عن سرعة تكوين بروميد الهيدروجين ، مع العلم بأن ميكانيكية التفاعل كالتالى :

$Br_2 \xrightarrow{h\upsilon} Br^* + Br^*$	chain intiation	(1)
$Br_2 + H_2 \xrightarrow{k_1} HBr + H^*$	chain propagation	(2)
$H^* + Br_2 \xrightarrow{k_2} HBr + Br$	chain propagation	(3)
$H^* + HBr \xrightarrow{k_{-1}} H_2 + Br^*$	chain inhibation	(4)
$Br^* + Br^* \xrightarrow{k_3} Br_2$	chain termination	(5)



قائمة المصطلحات

Glossary قائمة المصطلحات

A

Absorption	امتصاص
Acetic acid	حمض الخليك
Acidic property	الخاصية الحمضية
Acidic solution	المحلول الحمضى
Acidity	الحمضية
Activity	فعالية (نشاط)
Activity Coefficient	معامل الفعالية (النشاط)
Adiabatic expansion	التمدد الأدياباتى
Adiabatic process	العملية الأدياباتية
Adsorption	الادمصاص
Adsorption from solutions	الادمصاص على المحاليل
Alkalinity	القلوية
Alloys	السبائك
Ampere	أمبير (وحدة قياس شدة التيار الكهربى)
Anti logarithms	مقلوب اللوغاريتم
Aqueous solution	محلول مائى
Atmosphere	جو
Atomic mass	كتلة ذرية

B

Backward reaction	تفاعل خلفى
Basicity	القاعدية
Basic solutions	محاليل قاعدية
Bimolecular reaction	تفاعل ثنائى الجزيئية
Boiling point	نقطة الغليان
Bond energy	طاقة الرابطة
Brownian movement	حركة بروانية
Buffer solutions	المحاليل المنظمة

C

Calorimeter	المسعر
Catalysed reactions	تفاعلات محفزة
Catalysis	الحفز
Catalyst	العامل الحفاز (المساعد)
Cation	كاتيون
Cationic	كاتيونى
Celsius scale	تدريج سيلسيوس (مئوى)
Chemical equilibrium	اتزان كيميائى
Chemical formula	صيغة كيميائية
Chemical reaction	تفاعل كيميائى
Closed system	نظام مغلق
Coagulation	تجلط
Colligative properties	خواص تجميعية (مجمعة)
Colloidal solutions	محاليل غروية
Common ion effect	تأثير الأيون المشترك
Completely miscible	تامة الامتزاج (ممتزجة تماماً)
Complex ions	أيونات متراكبة
Conductivity	التوصيل
Conductivity ratio	نسبة التوصيل
Conductor	موصل
Conjugate	مقترن
Conservation of energy principle	مبدأ بقاء الطاقة
Constant pressure	ضغط ثابت
Constant volume	حجم ثابت
Covalent bond	رابطة تساهمية
Coulomb	كولوم
Cyclic process	عملية دائرية (مغلقة)
Cyclotron	سيكلوترون
Cylinder	أسطوانة

D

Decay	انحلال
Decrease	يقل (ينخفض)
Decreasing of freezing point	انخفاض فى نقطة التجمد
Degree of dissociation	درجة التفكك
Degrees of freedom	درجات الحرية (الطلاقة)
Deviation	حيود
Diffusion	انتشار
Dilute solution	محلول مخفف
Dissociation	تفكك
Dissolve	يذوب
Distribution	توزيع
Dynamic equilibrium	اتزان ديناميكى (حركى)
Dyne	وحدة (القوة)

E

Electric properties	خواص كهربية
Electrochemistry	كيمياء كهربية
Electrode	إلكترود
Electrolysis	تحليل كهربى
Electrolyte conductors	موصلات كهربية
Electrolytic conducting	توصيل كهربى
Electromotive force	القوة الدافعة الكهربية
Electronic waves	موجات إلكترونية
Emulsion	استحلاب
End point	نقطة النهاية (التعادل)
Endothermic	ماص للحرارة
Endothermic reaction	تفاعل ماص للحرارة
Enthalpy	إنثالبى (المحتوى الحرارى)
Entropy	إنتروبى (دالة لقياس عشوائية النظام)
Equivalent conductance	التوصيل المكافئ

Eutectic point	نقطة إيوتكتية
Excited state	حالة مثارة
Exothermic	طارد للحرارة
Exothermic reaction	تفاعل طارد للحرارة
Experimental photochemistry	الكيمياء الضوئية التجريبية
Expansion	التمدد
Extensive properties	خواص خارجية
Extraction	استخلاص

F

Fahrenheit scale	تدريج فهرنهيت
Final state	الحالة النهائية (الأخيرة)
First Law of thermodynamics	القانون الأول للديناميكا الحرارية
First order reaction	تفاعل أحادى الرتبة
Forward reaction	تفاعل أمامى
Free energy	طاقة حرة
Frequency	التردد

G

Galvanic Cells	خلايا جلفانية
Gaseous media	أوساط غازية
Gaseous state	الحالة الغازية
Graphical method	الطريقة البيانية
Ground state	الحالة المستقرة

H

Half Cell	نصف خلية (إلكترود مغموس فى محلول أحد أملاحه)
Half life period	فترة نصف العمر
Heat	حرارة
Heat capacity	السعة الحرارية
Heat content	المحتوى الحرارى

Heat of combusion	حرارة الاحتراق
Heat of formation	حرارة التكوين
Heat of hydrogenation	حرارة الهدرجة
Heat of fusion	حرارة الانصهار
Heat of neutralization	حرارة التعادل
Heat of solution	حرارة الذوبان
Heat of reaction	حرارة التفاعل
Heat of sublimation	حرارة التسامى
Heat of vaporization	حرارة التبخير
Hess's Law of constant heat sum.	قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت
Heterogeneous	غير متجانس
Heterogeneous catalysis	حفز غير متجانس
Homogeneous	متجانس
Homogeneous catalysis	حفز متجانس
Homogeneous media	أوساط متجانسة
Hydrolysis	التميؤ
Hydrolysis method	طريقة التميؤ

I

Ideal engine	آلة مثالية
Ideal gas	غاز مثالى
Ideal solution	محلول مثالى
Immiscible liquids	سوائل عديمة الامتزاج
Indicators	الأدلة
Initial state	الحالة الابتدائية
Intensive properties	خواص داخلية
Internal energy	طاقة داخلية
Ionic dissociation	تفكك أيونى
Ionic product of water	الحاصل الأيونى للماء
Ionization constant	ثابت التأين
Ionize	يتأين

Isobaric process	عملية أيزوبارية
Isochoric process	عملية أيزوكورية
Isothermal expansion	تمدد أيزوثيرمالى
Isothermal process	عملية أيزوثيرمالية
Irreversible process	عملية غير عكسية
Irreversible reaction	تفاعل غير عكسى

J

Joule	جول (وحدة من وحدات الطاقة)

K

Kelvin	كلفن
Kinetic chemistry	الكيمياء الحركية

L

La Voisier & La Place Law	قانون لافوازييه – لابلاس
Le Chatelier principle	مبدأ لوشاتيليه
Length	طول
Liophilic	كارهة الماء
Liophobic	محبة الماء

M

Mass	كتلة
Mass number	عدد الكتلة
Maximum work	الشغل الأقصى
Mechanical work	الشغل المكانيكى
Medium	وسط
Metallic conductors	موصلات معدنية
Molality	المولالية
Molal solution	المحلول المولالى
Molarity	المولارية
Molar solution	المحلول المولارى
Molar volume	الحجم المولارى
Mole	مول

Molecularity	جزيئية
Mole fraction	كسر جزيئى
Miscible	يمتزج

N

Negative deviation	حيود سالب
Negative pole	قطب سالب
Negative value	قيمة سالبة
Neotron	نيوترون
Neutral solution	محلول متعادل
Neutralization	تعادل
Newton	نيوتن (وحدة طاقة)
Non - electrolyte	لا إلكتروليت
Non - ideal solution	محلول غير مثالى
Normal	عيارى
Normality	عيارية
Normal solution	محلول عيارى
Number of molecules	عدد الجزيئات

O

Ohm's Law	قانون أوم
Feul	خلايا الوقود
One component system	نظام أحادى المكون
Open system	نظام مفتوح
Order of reaction	رتبة التفاعل
Osmotic pressure	الضغط الأسموزى
Osmsis	أزموزية
Ostwaald's Law	قانون اوستفالد
Oxidation	أكسدة
Oxidation method	طريقة الأكسدة
Oxidation number	رقم الأكسدة (التأكسد)
Oxidation state	حالة الأكسدة

P

Pair of electrons	زوج من الإلكترونات
Parachor	الباراكور
Path	مسار
Partial pressure	ضغط جزئى
pH	الرقم (الأس) الهيدروجينى
Phase	طور (صنف)
Phase equilibrium	اتزان صنفى
Phase rule	قاعدة الصنف
Photochemistry	الكيمياء الضوئية
Photoelectric	كهروضوئى
Photo properties	خواص ضوئية
Photosynthesis	تمثيل ضوئى – تخليق ضوئى
Physical properties	خواص طبيعية
Physical quantity	كمية ضوئية
POH	الرقم (الأس) الهيدروكسيلى
Polymerization	بلمرة
Positive deviation	حيود إيجابى (موجب)
Positive value	قيمة موجبة
Precipitation	ترسيب
Pressure	ضغط
Products	نواتج
Proton	بروتون (جسيم ذو شحنة موجبة يوجد داخل نواة الذرة)
Pure water	ماء نقى
Purification	تنقية

Q

Quantum	وحدة كم
Quensher	مخمِّد
Quenshing process	عملية إخماد

R

Radiation	إشعاع
Radioactive	مشع
Radiochemistry	كيمياء إشعاعية
Raoult's Law	قانون راولت
Reactants	مواد متفاعلة (متفاعلات)
Reducing agent	عامل مختزل
Reduce	يختزل
Reduction	اختزال
Reduction - oxidation reaction	تفاعل الأكسدة - الاختزال
Reduction potential	جهد الاختزال
Resin	راتنج
Resistance	مقاومة
Resonance energy	طاقة الرنين
Reversible reaction	تفاعل عكسي

S

Salt bridge	قنطرة ملحية
Saturated solution	محلول مشبع
Secondary	ثانوى
Second order reaction	تفاعل ثانى الرتبة
Sensitization	حساسية
Sensitizer	حسّاس
Solubility process	عملية الذوبانية
Solubility product	حاصل الإذابة
Solute	مذاب
Solution (s)	محلول (محاليل)
Solvent	مذيب
Specific heat	حرارة نوعية
Spontaneous reaction	تفاعل تلقائى
Spontanity	تلقائية

Spreeding coefficient	معامل الانتشار
Stability constant	ثابت الاستقرار (الثبات)
Standard	قياسى
Standard conditions	الشروط القياسية
Standard solution	محلول قياسى
State function	دالة الحالة
Strong acid	حمض قوى
Strong base	قاعدة قوية
Substitution method	طريقة التعويض
Super saturated solution	محلول فوق مشبع
Surface energy	طاقة السطح
Surface tension	التوتر السطحى
Surroundings	المحيطات
System	نظام

T

Temperature	درجة الحرارة
Tetrahedral	رباعى الأوجه
Time	زمن
Titration	معايرة
Thermal decomposition	تحلل حرارى
Thermal equiliprium	اتزان حرارى
Thermochemistry	الكيمياء الحرارية
Thermocouple	مزدوج حرارى
Thermodynamics	علم الديناميكا الحرارية
Third order reaction	تفاعل ثلاثى الرتبة
Three component system	نظام ثلاثى المكون
Triple bond	رابطة ثلاثية
Triple point	نقطة ثلاثية
Two component system	نظام ثنائى المكون
Type	نوع

U

Ultraviolet	فوق البنفسجية
Unsaturated	غير مشبع

V

Valence	تكافؤ
Vant - Hoff	فانت هوف
Vaporization of Liquid	تبخير السائل
Velocity of reaction	سرعة التفاعل
Volume	الحجم
Volumetric analysis	التحليل الحجمى

W

Water system	نظام الماء
Wave character	خاصية موجية
Wavelength	طول موجة
Wave number	العدد الموجي
Weak acid	حمض ضعيف
Weak base	قاعدة ضعيفة
Weak electrolyte	إلكترولايت ضعيف
Weight	وزن
Wetting	بلل
Work	شغل
Work done	شغل مبذول

Y

Yield	محصول (ناتج)


الملاحق

جدول (1)
وحدات النظام العالمي الأساسية
Basic SI Units

الكمية الفيزيائية	اسم الوحدة	رمز الوحدة
الطول	المتر	m
الكتلة	الكيلو جرام	Kg
الزمن	الثانية	S
التيار الكهربي	الأمبير	A
درجة الحرارة في الديناميكا الحرارية	كلفن	K
كمية المادة	المول	mol

جدول (2)
وحدات مستنبطة من الوحدات الأساسية
Derived SI Units

الكمية الفيزيائية	اسم الوحدة (الاسم الخاص ورمزه)	رمز الوحدة
المساحة	متر مربع	m^2
الحجم	متر مكعب	m^3
الكثافة	كيلو جرام لكل متر مكعب	$Kg.m^{-3}$
السرعة	متر لكل ثانية	$m.s^{-1}$
العجلة	متر لكل ثانية تربيع	$m.s^{-2}$
القوة	نيوتن (N)	$Kg.m.s^{-2} = J.m^{-1}$
الضغط	نيوتن لكل متر مربع	$N.m^{-2}$
الطاقة	جول (J)	$Kg.m^2.s^{-2} = N.m$
القدرة (قوة كهربية)	وات (W)	$Kg.m^2.s^{-3} = J.s^{-1}$
الشحنة الكهربية	كولوم (C)	A.S.
فرق الجهد الكهربي	فولت (V)	$Kg.m^2.s^{-3}.A^{-1} = J.A^{-1}.s^{-1}$
المقاومة الكهربية	أوم (Ω)	$Kg.m^2.s^{-3}.A^{-2} = V.A^{-1}$
السعة الكهربية	فاراد(F)	$A^2.S^4.Kg^{-1}.m\text{-}2 = A.S.V^{-1}$

جدول (3)
بعض المقاطع الأمامية تبعاً لـ SI

المقطع	الرمز	المضاعفات	المقطع	الرمز	المضاعفات
ديسى	d	10^{-1}	ديكا	da	10
سنتى	c	10^{-2}	هيكتا	h	10^{2}
ميللى	m	10^{-3}	كيلو	k	10^{3}
ميكرو	µ	10^{-6}	ميجا	M	10^{6}
نانو	n	10^{-9}	جيجا	G	10^{9}
بيكو	p	10^{-12}	تيرا	T	10^{12}
فيمتو	f	10^{-15}	بيتا	P	10^{15}
أتو	a	10^{-18}	إكسا	E	10^{18}

جدول (4)
معامــــلات التحــــويل

I Å	$= 10^{-10}$ m.
I Liter	$= 10^{-10}$ m^3.
I atm	= 101.325 N.m^{-2}.
0 °C	= 273.15°K.
I erg	$= 10^{-7}$ J.
I Cal	= 4.1840 J.
I eV	$= 1.6022 \times 10^{-19}$ J.
h c	$= 1.9865 \times 10^{-23}$ J.cm

جدول (5)
قـيم الثوابت الأسـاسـية

اسم الثابت	الرمز	قيمة الثابت
سرعة الضوء	C	2.997925×10^{10} cm/s 2.997925×10^{8} m/s
ثابت بلانك	h	6.6262×10^{-27} erg.s 6.6262×10^{-34} J.s
ثابت بولتزمان	k	1.38062×10^{-16} erg/abs.erg K^{-1} 1.38062×10^{-16} erg/abs.erg K^{-1}
شحنة الإلكترون	e	$4.80325\ 10^{10}$ esu. 1.60219×10^{-19} Coloumb
عدد أفوجادرو	N_A	6.022169×10^{23} molecules/mol
الثابت العام للغازات	R	82.055 cm^3.atm/abs.mol. 0.082054 L.atm/abc.mol 8.3134 J/abs.mol 1.9872 Cal/abc.mol
ثابت فارادای	F	9.64867×10^{4} abs. Coloumb/Eq.wt.
إلكترون فولت	eV	2.3060×10^{4} Cal/mol

جدول (6)
بعض الكميات الفيزيائية

الكمية الفيزيائية	الرمز	اسم الوحدة	رمز الوحدة
الطول	ℓ	متر	m
الكتلة	M	كيلو جرام	kg
الزمن	t	ثانية	s
التيار الكهربي	I	أمبير	A
درجة الحرارة الثرموديناميكية	T	كلفن	k
كمية المادة	n	مول	mol
شدة الإستضاءة	I_v	كانديلا	cd
القوة	F	نيوتن	$N = kg\ m\ s^{-2}$
الضغط	P	.....	$Nm^{-2} = kg\ m^{-1}\ s^{-2}$
الطاقة	H, U, E	جول	$J = Nm = kg\ m^2\ s^{-2}$
الأنتروبي	S	.....	$J\ k^{-1}$
السرعة	dc/dt	.....	$mol\ m^{-3}\ s^{-1}$
ثابت السرعة	k_r	.....	$m^{3n}\ mol^{-n}\ s^{-1}$
رتبة التفاعل	.....	.....	.....
طاقة التنشيط	E^*	.....	$J\ mol^{-1}$
سرعة التصادم	Z	.....	$m^{-3}\ s^{-1}$
منتج الكم	ϕ	.....	ليس له وحدة
التردد	v	هرتز	s^{-1}

جدول (7)
الحروف الأبجدية اليونانية المستخدمة فى الكتاب

الحرف	الرمز	الحرف	الرمز	الحرف	الرمز
ألفا	a	أيوتا	L	رو	ρ
بيتا	β	كابا	K	سيجما	σ
جاما	γ	لامبدا	λ	تاو	τ
دلتا	δ	ميو	μ	أبسيلون	υ
إبسلون	ε	نيو	ν	فاي	φ
زيتا	ζ	زي	ξ	كاي	χ
إيتا	η	أميكرون	ο	إبساي	ψ
ثيتا	θ	باي	π	أوميجا	ϖ

جدول (8)
اللوغـــاريتمـــــات

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0654	0682	0719	0755
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529
18	2553	2577	2601	2625	4648	2672	2695	2718	2742	2765
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3929	3945	3962
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298
27	4314	4330	4364	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4465
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618
46	6628	4437	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893
49	6902	6911	6920	6828	6937	4946	6955	6964	6972	6981
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7453	7443	7451	7459	7466	9474
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627
58	7634	7642	7694	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7893	7864
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8289
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8328
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	9865	8971
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538
90	9592	9574	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996

المراجع العربية

(1) الكيمياء الفيزيائية جوردن م. باور ، الدار الدولية للنشر والتوزيع، دار ماكجروهيل للنشر1990 ، ص 347-190 (الديناميكا الحرارية) ص 351-375 قاعدة الصنف.

(2) الحرارة والديناميكا الحرارية تأليف مارك و. ريمانسكي وريتشارد هـ ديتمان، دار ماكجروهيل للنشر ، جمهورية مصر العربية – القاهرة 1981 .

(3) أسس الكيمياء العامة د. عباس عباس العوضي وآخرون 1988 .

(4) أساسيات الكيمياء الفيزيائية – أسئلة ومسائل محلولة – د. حسن أحمد شحاتة، د. محمد فكرى الهادى – دار النشر للجامعات – 2002 م .

المراجع الأجنبية

(1) J.T. Andrews and E. F. Westrum, J. Chem. Thermodynamics, 2, 245(1970).

(2) H. Reiss, Methods of thermodynamics, (New York. Blaisdell Publico, 1965); pp.22, 71.

(3) E.D. Eastman and W. C. McGavock, J. Am. Chem. Soc., 59, 145 (1937); E. D. West, J. Am. Chem. Soc., 81, 29 (1979) .

(4) R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, (London; Cambridge University) Press, (1940), p. 224.

(5) D. Deklerk, M. J. Steenland, and C. J. Gorter, Physica, 16, 571 (1950) J. Am. Chem. Soc. 49, 1870 (1927) .

(6) Basic Chemical Thermodynamics (2nd ed.) E. B. Smith, Oxford University Press, 1977.

(7) Elementary Chemical Thermodynamics, B. H. Mahan; Benjamin, New York, 1963.

(8) An introduction to chemical thermodynamics E. F. Gaidin, Darendon Press, Oxford, 1961.

(9) Chemical thermodynamics J. Klotz. and R. M. Rosenberg, Benjamin, New York, 1972.

(10) Thermodynamics G. N. Lewis and M. Randall, revised by K. S. Ditzer and L. Browner, McGraw-Hill, New York, 1961.

(11) Chemical Thermodynamics, M. L. McGlashan, Academic Press, London, 1979.

(12) Thermodynamic, E.A. Guggenheim, North Holland, Amsterdam, 1967.

(13) Introduction to phase Transitions and critical phenomenon, H. E.Stanley; Clarendon Press, Oxford, 1971.

(14) Textbook of physical chemistry -samuel lasstone, published by Macmillan press Ltd 1972, pp. 181.

(15) Applied physical chemistry, C. Heald and A, C.K. Smith English Language Book Society and Macmillan 1982, 1982 pp. 17 - 51.

(16) L. K. Sharma, Physical Chemistry 1990.

(17) G. N. Alekseev, "Energy and Entropy". Mir Publishers, Moscow, 1986.

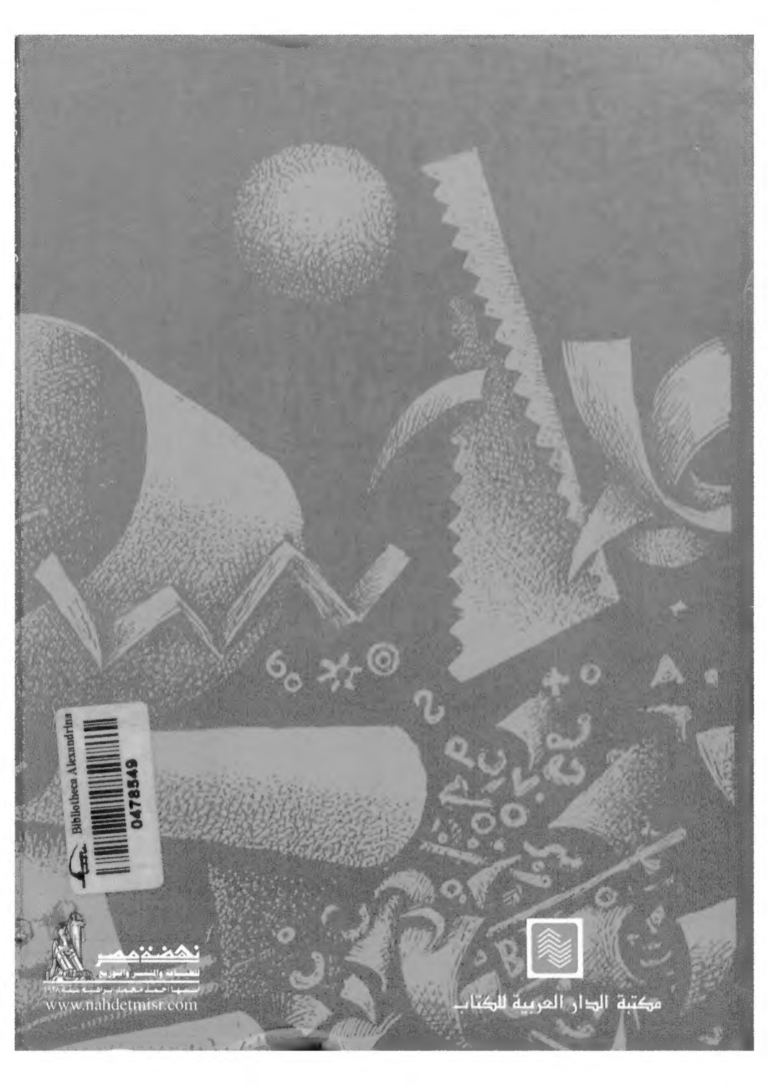
(18) V. V. Sychev, "The differential equations of thermodynamics, Mir Publishers, Moscow, 1983.

(19) Gordon M. Barrow, "Physical Chemistry", Second Edition, Tosho Printing Co., LTD, Tokyo, Japan.

رقم الإيداع: ٢١٠٨٣ / ٢٠٠٢
الترقيم الدولي: ISBN 977-293-161-3

مكتبة الدار العربية للكتاب • دار نهضة مصر للطباعة والنشر والتوزيع




نهضة مصر
للطباعة والنشر والتوزيع
www.nahdetmisr.com
مكتبة الدار العربية للكتاب